

ÜBER DIE WIRKUNGSQUERSCHNITTE VON  
MOLEKÜLEN AROMATISCHER VERBINDUNGEN  
GEGEN LANGSAME ELEKTRONEN  
MESSUNGEN AN  
BENZOL, TOLUOL, *m*-XYLOL UND NAPHTHALIN

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Johann Wolfgang Goethe-Universität  
Frankfurt am Main

vorgelegt von  
Rudolf Euterneck  
aus Hildburghausen

Frankfurt (Main)

1964



ÜBER DIE WIRKUNGSQUERSCHNITTE VON  
MOLEKÜLEN AROMATISCHER VERBINDUNGEN  
GEGEN LANGSAME ELEKTRONEN  
MESSUNGEN AN  
BENZOL, TOLUOL, *m*-XYLOL UND NAPHTHALIN

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Johann Wolfgang Goethe-Universität  
Frankfurt am Main

vorgelegt von  
Rudolf Euterneck  
aus Hildburghausen

Frankfurt (Main)

1964

Gedruckt mit Genehmigung  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Frankfurt am Main



Dekan: Prof. Dr. W. Franz

Erster Gutachter: Prof. Dr. H. Hartmann

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. W. Martienssen

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juli 1964

Tag der Promotion: 27. Juli 1964

## Inhaltsverzeichnis

|                                          |    |
|------------------------------------------|----|
| I. Einleitung                            | 1  |
| II. Grundlagen                           |    |
| 1. Zum Begriff des Wirkungsquerschnittes | 3  |
| 2. Messmethoden                          | 7  |
| III. Experimenteller Teil                |    |
| 1. Wahl der Messmethode                  | 14 |
| 2. Messkammer                            | 16 |
| 3. Schaltplan                            | 21 |
| 4. Magnetisches Führungsfeld             | 23 |
| 5. Vakuumapparatur                       | 32 |
| 6. Druckmessung                          | 35 |
| IV. Versuchsergebnisse                   |    |
| 1. Durchführung der Messungen            | 47 |
| 2. Diskussion der Messungen              | 64 |
| V. Zusammenfassung                       | 73 |
| VI. Anhang                               | 74 |
| Literaturverzeichnis                     | 78 |



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

## I. Einleitung

Mit den erweiterten Problemstellungen insbesondere der Kernphysik sind die bei Stoßuntersuchungen verwandten Energien während der letzten Jahrzehnte um mehrere Größenordnungen erhöht worden. Dem Terminus "langsame Elektronen" ist aber seit langen ein bestimmter Energiebereich vorbehalten. Es handelt sich hier durchweg um Energiebeträge unterhalb 100 eV, meist sogar um Elektronenenergien nahe 10 eV und weniger. Diese Abgrenzung läßt sich kaum allein durch Besonderheiten des notwendigen experimentellen Aufwandes rechtfertigen; sie ist vielmehr wesentlich als eine Folge der spezifischen Arten der Wechselwirkung in den verschiedenen Energiebereichen anzusehen.

Erste Querschnittsmessungen an Gasmolekülen mit Elektronen kleiner Energie wurden 1903 von Lenard durchgeführt; der Energiebereich erstreckte sich dabei von 4 eV bis etwa  $10^4$  eV. Ergebnis dieser Untersuchungen war eine mit abnehmender Elektronenenergie monoton zunehmende Wirkungssphäre der gestoßenen Moleküle, die sich einer oberen Grenze von der Größenordnung gaskinetischer Wirkungsquerschnitte annähert.

Starke Beachtung fanden dann 1920 Untersuchungen von Ramsauer ( 1 ), der Querschnittsanomalien an Argon entdeckte. Besonders überraschend erschien damals die Tatsache, daß Argonatome gegenüber Elektronen nahe 1 eV einen fast verschwindenden Querschnitt zeigen. Obwohl alle klassischen Deutungsversuche dieser Erscheinung versagten, vermochte sich Ramsauer gegenüber der Kritik seiner Zeit zu behaupten, weil er den Begriff des totalen Wirkungsquerschnittes einführte und diesen mit seiner Meßapparatur einwandfrei verifizierte. Elsasser ( 2, 3 ) wies im Jahre 1925 erstmalig daraufhin, daß dieses als Ramsauer-Effekt bekanntgewordene Phänomen mit Hilfe der de Broglie-Wellen erklärt werden könne. Ramsauer hatte damit den ersten direkten, wenn auch lange unverstandenen Hinweis auf die Wellennatur des Elektrons gegeben.

Ramsauer konnte in fortführenden Arbeiten zeigen ( 4,5,6 ), daß die Querschnittskurven der schweren Edelgase vom gleichen Typus sind. Gemeinsam mit Kollath ( 7,8,9 ) vervollkommnete er die experimentelle Bearbeitung der Querschnittsforschung schließlich durch Ausdehnung der Messungen auf Elektronenenergien unterhalb 1 eV. Nach zum Teil unterschiedlichen Meßmethoden anderer Autoren ( 10 ) fanden die Ergebnisse Ramsauers in der Folge eine glänzende Bestätigung und Erweiterung.

Brüche ( 11 ) eröffnete der Querschnittsforschung ein neues Betätigungsfeld durch systematische Untersuchungen über die Zusammenhänge zwischen Wirkungsquerschnitt und Molekülbau. Es konnte gezeigt werden, daß der typische Verlauf der Wirkungsquerschnitte als Funktion der Elektronenenergie im wesentlichen durch den Aufbau der äußeren Elektronenhülle der Moleküle und damit durch deren Bindungscharakter bestimmt wird.

In der vorliegenden Arbeit werden die Wirkungsquerschnitte von Benzol, Naphthalin, Toluol und m-Xylol im Energiebereich unterhalb 50 eV untersucht. Soweit charakteristische Merkmale im Verlauf der Wirkungsquerschnitte auftreten, wird eine Interpretation derselben durch Vergleich mit anderweitig gewonnenen Daten der Substanzen angestrebt.

## II. Grundlagen

### 1. Zum Begriff des Wirkungsquerschnittes

Beim Durchgang korpuskularer oder elektromagnetischer Strahlung durch Materie folgt - konstanter Impuls der Teilchen bzw. konstante Frequenz der Wellenstrahlung vorausgesetzt - die Intensitätsabnahme i. a. einem Exponentialgesetz. Bei gegebener Anfangsintensität  $I_0$  ist die Intensität  $I$  nach Durchlaufen der Absorptionsstrecke ( Wechselwirkungslänge )  $x$  gegeben durch:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad (1)$$

Hierbei ist  $\alpha$  der für die Wechselwirkung charakteristische Absorptionskoeffizient.

Übernimmt man eine für die Wechselwirkung von Gasmolekülen und Elektronen beim Stoß zwar nicht zutreffende, aber anschauliche Modellvorstellung aus der elementaren Gaskinetik, so kann man Elektronen und Gasmolekülen nach Clausius wohldefinierte, endliche Wirkungsphären mit den Radien  $R_e$  und  $R_m$  zuschreiben. Zum Stoß zwischen beiden Teilchen kommt es, wenn die Begegnung innerhalb einer Fläche

$$f_0 = (R_e + R_m)^2 \cdot \pi, \quad (2)$$

dem gegenseitigen Stoßquerschnitt, erfolgt. Trifft ein Elektronenstrahlbündel mit dem Gesamtquerschnitt  $F$  auf eine Schicht der Stärke  $\Delta x$ , in welcher sich  $z$  gleichartige Moleküle befinden, so ist unter den oben gegebenen Voraussetzungen die Wahrscheinlichkeit  $w$  für einen Stoß bestimmt durch

$$w = \frac{\text{Fläche aller Stoßquerschnitte}}{\text{Gesamtfläche } F} = \frac{z \cdot f_0}{F}, \quad (3)$$

solange es sich nur um Einzelstöße handelt.

Von  $N$  auftreffenden Elektronen stoßen dann  $\Delta N$  mit Molekülen zusammen und scheiden aus dem Strahl aus:

$$\Delta N = -w N = -\frac{z \cdot f_0}{P} \cdot N \quad (4)$$

Beträgt die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit  $n$ , dann ist  $z = n \cdot P \cdot \Delta x$  und es wird

$$\Delta N = -\frac{n \cdot P \cdot x}{P} \cdot f_0 \cdot N \quad (5)$$

Unter der Anfangsbedingung  $N_0$  bei  $x = 0$  auftreffender Elektronen liefert Integration den Betrag  $N$  der durch Stoß noch unbeeinflussten Elektronen nach Durchlaufen der Schichtdicke  $x$ :

$$N = N_0 e^{-n \cdot f_0 \cdot x} \quad (6)$$

Vergleich der Beziehungen (1) und (6) gibt eine anschauliche Deutung des in Gleichung (1) eingeführten Absorptionskoeffizienten; er läßt sich darstellen als Summe der in der Volumeneinheit enthaltenen Stoßquerschnitte, die ein Ausscheiden der stoßenden Teilchen aus dem Einfallsstrahl bewirken.

Unbefriedigend an der gegebenen Ableitung sind die stark vereinfachenden Voraussetzungen. Stöße zwischen Elektronen und Molekülen sind nicht beschreibbar in Analogie zu Stößen zwischen Billardkugeln mit wohldefinierten, endlichen Wirkungssphären im Sinne der klassischen Mechanik. Da die Wechselwirkungskräfte elektromagnetischer Natur sind, werden sich dieselben bei Annäherung der Stoßpartner nicht sprunghaft, sondern stetig ändern. Es kann darum bezweifelt werden, ob die Angabe eines endlichen Wirkungsquerschnittes überhaupt möglich ist. Soweit es sich um eine experimentelle Bestimmung des Wirkungsquerschnittes handelt, also um die Frage, ob ein Stoß stattgefunden hat

oder nicht, sollte die Antwort dann weitgehend von der Genauigkeit der Nachweismethode, also von deren Auflösungsvermögen abhängen.

Wegen der Vielfalt der Wechselwirkungseffekte bei Stößen zwischen Elektronen und Molekülen bzw. Atomen, stellt eine erschöpfende Behandlung dieses Problems eine schwierige Aufgabe der theoretischen Physik dar.

Es kommt nicht nur zur Streuung am statischen Feld des Moleküls, sondern das Streufeld selbst wird zusätzlich polarisiert. Das Molekül kann zudem Ionisierungs- und Anregungsenergien aufnehmen. Schließlich besteht die Möglichkeit der Elektronenanlagerung oder auch des Elektronenaustausches, wobei die Spinnfunktionen berücksichtigt werden müssen. Nicht zuletzt sind bei kleinen Energien die Voraussetzungen zur Anwendung der Born'schen Näherung ( 12 ), nämlich große kinetische Energie der Stoßpartner im Vergleich zur Wechselwirkungsenergie, nicht mehr erfüllt.

Zur Klärung der Frage, ob die Angabe eines endlichen Wirkungsquerschnittes berechtigt ist, schließen wir uns einer einfachen Überlegung von R. Kollath ( 13 ) an.

Fällt ein paralleler Strahl von  $N$  Elektronen pro Einheitsfläche und Sekunde, der so schwach ist, daß eine gegenseitige Beeinflussung der Elektronen vernachlässigt werden kann, auf eine Gruppe von  $n$  Streuzentren ( Molekülen ), deren Zahl so gering ist, daß nur Einzelstöße stattfinden, so sei die Zahl der sekundlich in den Raumwinkel  $\Delta\omega$  gestreuten Elektronen :

$$\Delta N = n \cdot N \cdot \Delta\omega \cdot q(\vartheta, \varphi) \quad (7)$$

Hierbei ist der Proportionalitätsfaktor  $q(\vartheta, \varphi)$ , der stetig von den Streuwinkeln  $\vartheta$  und  $\varphi$  abhängig sei, per definitionem der differentielle Stoßquerschnitt. Den totalen Stoßquerschnitt  $Q$  erhält man durch Integration über den gesamten Raumwinkel. Auf Grund der vorausgesetzten Stetigkeit von  $q(\vartheta, \varphi)$  konvergiert das Integral, d. h.  $Q$  hat für atomare bzw. molekulare Felder einen endlichen Wert.

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Quantentheorie. Im Gegensatz zum klassischen Kugelmodell, bei dem jeder Stoß mit einem Stoßparameter  $f \leq f_0 = (R_0 + R_m)$  zum Stoß führt, d. h. der Wirkungsquerschnitt  $Q$  gegeben ist durch den Ausdruck

$$Q = 2 \cdot \pi \int_0^{f_0} f \cdot df \quad , \quad (8)$$

gibt es nach der Quantentheorie zu jedem Stoßpartner zwischen  $f$  und  $(f + df)$  eine Wahrscheinlichkeit  $\alpha = \alpha(f)$  dafür, daß durch Stoß eine beobachtbare Änderung der Flugbahn des stoßenden Elektrons hervorgerufen wird. Der Wirkungsquerschnitt  $Q$  wird also dann dargestellt durch die Beziehung

$$Q = 2 \cdot \pi \int_0^{f_0} f \cdot \alpha(f) \cdot df \quad (9)$$

Die wellenmechanische Behandlung der Streuung von Elektronen an Molekülen zeigt (14), daß das Integral (9) für alle Arten der beschriebenen Wechselwirkungen der Stoßpartner konvergiert, also die Angabe eines endlichen Wirkungsquerschnittes berechtigt ist.

Als Messdefinition des totalen Wirkungsquerschnittes führte Ramsauer den "gesamten Querschnitt des Moleküls, welcher in irgend einer Weise, sei es absorbierend oder geschwindigkeitsvermindernd oder ablenkend oder reflektierend auf das Elektron wirkt", ein. Seit Ramsauer ist es üblich, den Wirkungsquerschnitt  $Q_0$  als Summe aller so definierten Querschnitte der Gasmoleküle in  $1 \text{ cm}^3$  beim Gasdruck  $p_0 = 1 \text{ Torr}$  und der Temperatur  $t_0 = 0^\circ \text{ C}$  anzugeben. Das Intensitätsabfallgesetz (1) nimmt dann die Form

$$I = I_0 \cdot e^{-Q_0 \cdot p \cdot x} \quad (10)$$

an, so daß  $\alpha = Q_0 \cdot p$  wird, wenn  $p$  wieder der Druck bei  $t_0 = 0^\circ \text{ C}$  ist. Bei Angabe des wirksamen Querschnittes  $q$  des Einzelmoleküls wird  $Q_0 = n \cdot q$ , wenn wiederum  $n$  die Zahl der Moleküle pro  $\text{cm}^3$  beim Druck  $p$  und  $0^\circ \text{ C}$  angibt.

## 2. Messmethoden

Entsprechend der von Ramsauer gegebenen Definition des totalen Wirkungsquerschnittes ist es notwendig, eine Apparatur zu konstruieren, mit deren Hilfe sämtliche angegebenen Beeinflussungsmöglichkeiten der Elektronen erfaßt werden können, der gemessene Absorptionskoeffizient  $\kappa$  also tatsächlich dem totalen Wirkungsquerschnitt proportional ist. Es muß darum ein hinreichend richtungs- homogener und monochromatischer Elektronenstrahl erzeugt werden und im Idealfalle sämtliche Elektronen, die durch Stöße beeinflusst worden sind, d. h. die eine Änderung ihres Geschwindigkeitsbetrages und ( bzw. oder ) ihrer Bahnrichtung erfahren haben, aus dem Strahl ausgeschieden werden und messbar sein.

Aus der großen Zahl der von verschiedenen Autoren verwandten Versuchsanordnungen sollen einige als typische Beispiele in ihrem prinzipiellen Aufbau in diesem Abschnitt kurz erläutert und an ihnen zugleich die wesentlichen Gesichtspunkte der Meßmethode dargelegt werden.

### a. Geradlinige Strahlführung

Der experimentell einfachste Versuchsaufbau wird durch Abb. 1 schematisch skizziert. Elektronen werden von der Kathode F emittiert, durch eine zwischen F und das Netz  $N_1$  gelegte, veränderbare Spannung U beschleunigt und durchlaufen bei entsprechender Anfangsrichtung den feldfreien Raum zwischen den Netzen  $N_1$  und  $N_2$ . Die Blenden  $B_1$ ,  $B_2$  und  $B_3$  sorgen für eine Richtungshomogenisierung des Elektronenstrahles auf dem Wege zum Auffangkäfig K mit der Eintrittsöffnung S. Sie haben zugleich die Aufgabe, das Eindringen aller auf dem Wege von F nach  $B_3$  durch Stöße aus ihrer geradlinigen Flugbahn abgelenkten Elektronen in den Auffangkäfig K zu verhindern. Gibt man K ein entsprechend hohes, negatives Potential, so erreichen auch alle die Elektronen K nicht mehr, die durch Stöße nur Geschwindigkeitsverluste erlitten haben.

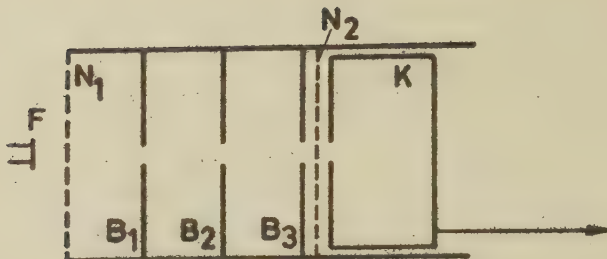


ABB.1

Zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$ , bzw. des Wirkungsquerschnittes  $Q_0$ , werden die bei evakuiert oder gasgefüllter Gesamtapparatur in K aufgefangenen Elektronenströme  $I_0$  bzw.  $I$  gemessen. Die Anfangsintensität  $I_0$  des Absorptionsgesetzes (10) ist hier sinngemäß der bei "Vakuum", also der durch Stöße ungeschwächte,  $I$  der bei Gasfüllung der Apparatur geschwächte Elektronenstrahl nach K. Als "Vakuum" ist hier im Sinne der Meßmethode ein Gasdruck zu verstehen, bei dem eine Schwächung des Elektronenstrahles durch Gasmoleküle messtechnisch nicht mehr erfassbar ist; dies wird dann der Fall sein, wenn die freie Weglänge der Elektronen den Betrag der Absorptionsstrecke um mindestens zwei Größenordnungen überschreitet. Als Absorptionsstrecke  $x$  ist die Weglänge von F nach K anzusehen. Entsprechend der im vorigen Abschnitt gegebenen Ableitung läßt sich der Wirkungsquerschnitt berechnen nach

$$Q_0 = \frac{1}{p x} \ln \frac{I_0}{I} \quad (11)$$

Hierbei ist  $p$  der auf  $0^\circ \text{ C}$  reduzierte Druck in der Apparatur bei Gasfüllung.

Da mit der beschriebenen Messmethode Veränderungen der Elektronenemission oder auch nur eine Veränderung der Geschwindigkeitsverteilung der emittierten Elektronen bei Gaseinlaß nicht erfasst werden können, hat zur Vermeidung hierdurch bedingter Fehlerquellen Ramsauer eine Differenzmessmethode entwickelt. Eine solche wird durch die Prinzipskizze der Abb. 2 dargestellt. Der Aufbau derselben unterscheidet sich zwischen der Kathode F und dem Netz  $N_2$  nicht

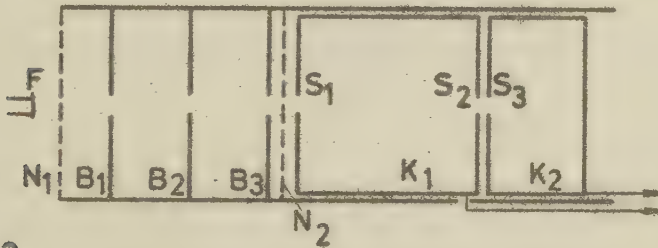


ABB. 2

von der Apparatur der Abb. 1. Nach  $N_1$  folgt jedoch ein Durchgangskäfig  $K_1$  mit der Eintrittsblende  $S_1$  und der Austrittsblende  $S_2$ . Diesem nachgeschaltet ist ein Auffangkäfig  $K_2$  mit der Eintrittsblende  $S_3$ . Als "eigentliche Elektronenquelle" wird hier der Blendenspalt  $B_3$  angesehen, als Absorptionsstrecke  $x$  die Weglänge zwischen  $S_1$  und  $S_2$ . Gemessen werden wie bei der Einkäfigmethode die bei Vakuum und Gasfüllung in  $K_2$  aufgefangenen Elektronenströme  $I$  und  $I_0$ . Beide Intensitätswerte werden jedoch jeweils auf die von dem als "Elektronenquelle" angesehenen Spalt  $B_3$  emittierten Gesamtintensitäten  $I_0'$  (bei Vakuum) und  $I'$  (bei Gasfüllung) bezogen. Nach der Beziehung

$$Q_0 = \frac{1}{p \cdot x} \ln \frac{I_0/I_0'}{I/I'} = \frac{1}{p \cdot x} \left( \ln \frac{I_0}{I_0'} - \ln \frac{I}{I'} \right) \quad (12)$$

wird dann der Wirkungsquerschnitt bestimmt. Durch die Quotientenbildung  $\frac{I_1}{I_1'}$  wird der Einfluß einer durch Gasbe-

rührung geänderten Emission der Kathode eliminiert.

### b. Methode des transversalen Magnetfeldes

Zur besseren spektralen Zerlegung, also besseren Monochromatisierung eines Elektronenstrahles wurde erstmalig von Ramsauer ( 1 ) ein zur Flugrichtung der Elektronen transversales Magnetfeld angewandt. Abbildung 3 stellt einen Querschnitt durch die endgültige Ausführungsform der Ramsauerschen Apparatur dar. Von der Kathode P emittierte Elektronen werden zwischen P und dem Netz H beschleunigt. Elektronen entsprechender Anfangsrichtung und Energie durchlaufen dann unter dem Einfluß eines zur

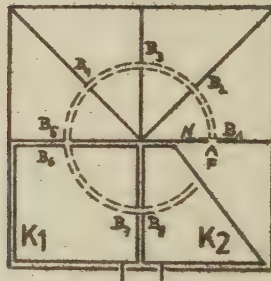


ABB. 3

Zeichenebene senkrechten, homogenen Magnetfeldes das eine Kreisbahn beschreibende Spaltblendensystem  $B_2$  bis  $B_8$ . Der Zusammenhang zwischen Bahnradius  $R$ , magnetischer Induktion  $B$  und Elektronengeschwindigkeit  $v$  wird durch die Bedingung gleichen Betrages von Zentrifugalkraft und Lorentzkraft festgelegt:

$$\frac{m_0 \cdot v^2}{R} = e_0 \cdot v \cdot B \quad (13)$$

Damit ist die Elektronengeschwindigkeit bestimmt durch den Ausdruck:

$$v = \frac{e_0}{m_0} \cdot R \cdot B \quad ( 14 )$$

Diese Methode bietet den Vorzug, nicht nur Elektronen, die eine Richtungsablenkung, sondern auch solche, die nur eine Geschwindigkeitsverminderung erfahren haben, aus dem Strahl automatisch auszuschneiden, da für diese die Umlaufsbedingung ( 14 ) nicht mehr erfüllt ist.

Die in Abb. 3 dargestellte Apparatur ist sowohl für Einkäfig- als auch Zweikäfigmessungen im Sinne der im vorigen Abschnitt erläuterten Messmethoden verwendbar. Bei Zweikäfigmessungen ist dann Blende  $B_5$  die "eigentliche Elektronenquelle", der Weg zwischen  $B_6$  und  $B_7$  die Absorptionsstrecke mit  $K_1$  als Durchgangskäfig und  $K_2$  der Elektronenauffänger. Für Messungen nach der Einkäfigmethode werden  $K_1$  und  $K_2$  zusammengeschaltet und somit (  $K_1$  ,  $K_2$  ) als Auffänger angesehen; die Absorptionslänge ist entsprechend der Weg zwischen Kathode  $F$  und Spalt  $B_5$ .

### c. Methode des longitudinalen Magnetfeldes

Trotz der offenkundigen Erfolge der Ramsauerschen Messmethode mit transversalem Magnetfeld wurden Zweifel an ihrer Eignung laut, da ein Einfluß der Richtung des Magnetfeldes auf die Messergebnisse als nicht ausgeschlossen angesehen wurde. Busch ( 15 ) und Rusch ( 16 ) entwickelten darum eine Messmethode, die die Vorteile der Aussortierung aller irgendwie beeinflussten Elektronen durch ein Magnetfeld beibehielt, jedoch bei veränderter Orientierung desselben zur Flugrichtung der Elektronen.

In der Apparatur nach Busch, die in Abb. 4 skizziert ist, tritt ein schwach konisches Elektronenstrahlbündel aus der Kathode  $F$  durch die Eintrittsblende  $B_1$  in den Monochromator  $M$  ein. Unter dem Einfluß eines parallel zur Längsachse (  $x$ -Achse ) verlaufenden homogenen Magnetfeldes der Induktion  $B$  werden Elektronen entsprechender Energie so auf

spiralenförmige Bahnen gezwungen, daß zwischen  $B_1$  und  $B_2$  gerade eine Windung der Spirale liegt. Hat der Durchgangskäfig  $K_1$  die gleiche Länge wie  $M$ , liegt ein weiterer Brennpunkt in  $B_3$ , d. h. alle unbeeinflussten Elektronen werden

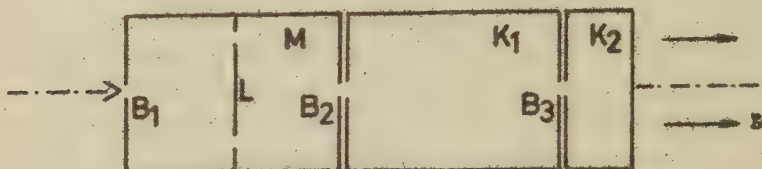


ABB. 4

im Auffänger  $K_2$  gesammelt. Zur Ausblendung einer bestimmten Anfangsrichtung der durch  $B_1$  eintretenden Elektronen dient die Ringblende  $L$ . Auch hier können die zwei bzw. vier Intensitätsmessungen in der üblichen Weise durchgeführt werden.

Die Bündelung und Monochromatisierung der Elektronen stellt bei dieser Messmethode ein einfaches elektronenoptisches Problem dar. Die quantitativen Beziehungen zwischen den geometrischen Daten der Apparatur und der Elektronengeschwindigkeit sowie der magnetischen Induktion sind einfach zu übersehen.

Beim Einschub der Elektronen bleiben die  $x$ -Komponenten der Elektronengeschwindigkeit unbeeinflusst, da sie parallel zur Richtung der Induktionslinien verlaufen. Die Projektionen der Bahnen senkrecht zur Feldrichtung ( $y, z$ -Ebene) sind Kreise der verschiedensten Radien  $R$ , deren Größe durch den Betrag der Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Feldrichtung gegeben ist:

$$R = \frac{m_0}{e_0} \cdot \frac{v_r}{B} \quad (15)$$

Die Umlaufszeit  $T$  beträgt für alle Kreise

$$T = \frac{2 \cdot \pi \cdot R}{v_x} \quad (16a)$$

Mit Gleichung (15) erhält man

$$T = \frac{2 \cdot \pi}{\frac{e_0}{m_0} \cdot B} \quad (16b)$$

d. h. die Umlaufszeit ist unabhängig vom Bahnradius.

Unter Berücksichtigung der Geschwindigkeitskomponente  $v_x$  treten an Stelle der ebenen Kreisbahnen räumliche Schraubenlinien. Jede einzelne Windung wird hierbei von den Elektronen in der gleichen Zeit  $T$  durchlaufen. Pro Umlauf, also in der Zeit  $T$ , bewegt sich dabei jedes Elektron in der  $x$ -Richtung um die Strecke

$$x = T \cdot v_x = \frac{2 \cdot \pi \cdot v_x}{\frac{e_0}{m_0} \cdot B} \quad (17)$$

weiter.

Die Blende  $B_2$  des Monochromators  $M$  kann somit nur von Elektronen passiert werden, für die  $x = T \cdot v_x$  gleich dem Abstand der Blenden  $B_1$  und  $B_2$  ist. Andererseits muß die zugehörige Geschwindigkeitskomponente  $v_x$  von der Größe sein, daß der Bahnradius  $R$  der in die  $y, z$ -Ebene projizierten Kreisbahn gleich dem halben Radius  $R_L$  der Ringblende ist, damit dieselbe von den Elektronen durchlaufen werden kann.

### III. Experimenteller Teil

#### 1. Wahl der Messmethode

Alle im vorigen Abschnitt beschriebenen Messmethoden und Apparaturen haben sich bei Untersuchungen anderer Autoren bewährt. Trotz ihrer im Vergleich zur geradlinigen Strahlführung etwas verwickelteren Aufbauverhältnisse wurde die magnetische Kreisführung nach Ramsauer in der vorliegenden Arbeit angewandt. Hierfür waren im einzelnen folgende Gründe maßgebend:

Bei der Erzeugung eines definierten Elektronenstrahles ist zwischen der Homogenität der Richtung und des Geschwindigkeitsbetrages zu unterscheiden. Mit Hilfe eines geeigneten Blendensystems läßt sich auch bei geradliniger Strahlführung ein beliebig schmal ausgeblendeter, gerichteter Elektronenstrahl herstellen. Jedoch bleibt der den Elektronen durch das beschleunigende Feld zwischen Kathode und Gitter vermittelten Voltgeschwindigkeit die natürliche Energieverteilung vom Herstellungsprozess überlagert. Für glüh elektrisch erzeugte Elektronen beträgt die Breite der Energieverteilung dann etwa 1,5 eV. Eine exakte Bestimmung der Elektronenintensität als Funktion der Energie läßt sich somit bei geradliniger Strahlführung nur mit Hilfe von Gegenfeldern erreichen. Man muß also an die Käfige  $K_2$  bzw. ( $K_1$ ,  $K_2$ ) veränderbare Gegenspannungen legen und zu jeder Gegenspannung die zugehörige Elektronenintensität bestimmen, die die Auffänger noch zu erreichen vermag. Die für ein bestimmtes negatives Potential der Auffänger gemessene Elektronenintensität ist dabei lediglich ein Maß für die Zahl der Elektronen, deren Energiebetrag in Volt größer als das angelegte Gegenpotential ist. Durch Differenzierung der so aufgenommenen Gegenspannungskurven erhält man dann die Energieverteilung der Elektronen.

Diese Art der Geschwindigkeitsmessung ist zeitraubend und kann durch schwer übersehbare Eigenschaften des Feldes, insbesondere durch Felddurchgriff an den Netzen  $N_1$  gefälscht werden.

Bei Messmethoden, die ein magnetisches Hilfsfeld anwenden, wird nicht nur eine Richtungshomogenisierung, sondern durch den Einfluß des Magnetfeldes gleichzeitig eine Energiesortierung der Elektronen erreicht, da bei gegebenem Bahnradius und gegebener magnetischer Induktion nach Gleichung ( 14 ) nur für Elektronen einer bestimmten Voltgeschwindigkeit die Umlaufsbedingung erfüllt ist. Dies vereinfacht den Messvorgang selbst wesentlich, da die Energieverteilung der Elektronen durch die vorgegebene Spaltbreite  $\Delta R$  eindeutig bestimmt ist. Es erübrigt sich somit die mühsame Ermittlung der durch den Herstellungsprozess bewirkten Energieverteilung der Elektronen mit Hilfe variabler Gegenspannungen. Ebenso werden aber auch sämtliche Elektronen, die bei Stößen lediglich Geschwindigkeitsverluste ohne Richtungsänderung erfahren haben, durch die Wirkung des Magnetfeldes automatisch aus dem Strahlengang ausgeschieden. Damit kommen diese Methoden in begrifflich sauberster Weise der Messung des totalen Wirkungsquerschnittes entsprechend der Ramsauerschen Definition entgegen. Da die Elektronenenergie eindeutig durch die magnetische Induktion gegeben ist, brauchen auch eventuell auftretende Kontaktpotentiale zwischen Kathode und Beschleunigungsgitter nicht berücksichtigt zu werden.

Ein Einfluß der Richtung des Magnetfeldes auf die Versuchsergebnisse ist an Hand der Messungen von Busch ( 15 ) und Rusch ( 16 ) nicht feststellbar gewesen. Obgleich die Methode des transversalen Magnetfeldes prinzipiell keine Vorteile gegenüber der des longitudinalen Magnetfeldes erkennen läßt, wurde wegen des größeren vorliegenden Erfahrungsmaterials in der hier durchgeführten Untersuchung auf die erste zurückgegriffen.

## 2. Die Messkammer

Der prinzipielle Aufbau der in der vorliegenden Arbeit verwandten Messapparatur lehnte sich eng an die von Ramsauer entwickelte und in Abschnitt II.2.b. in ihrer Funktionsweise erläuterten Form an. Lediglich zum Zwecke einer einfachen werkstattmäßigen Bearbeitung, ohne prinzipielle Konstruktionsmerkmale zu verändern, wurde die äußere Form entsprechend der in Abb. 5 dargestellten Weise abgeändert. Dies hatte den Vorzug, daß die meisten Teile auf der Drehbank gefertigt werden konnten und man beim Zusammensetzen der Einzelteile mit einem Minimum an Verschraubungen und Nütungen auskam, die sich im allgemeinen wegen längerer Gasabgabe im Vakuum ungünstig auswirken. Zur Herstellung kamen nur nicht-ferromagnetische Metalle in Betracht, die sich im Vakuum durch geringe Gasabgabe auszeichnen und bequeme Bearbeitungsmöglichkeiten bieten. Es wurde Messing verwandt, das sich nach einmaliger Entgasung als sehr geeignet zum Einbau in Vakuumapparaturen erwies. Insgesamt wurden zwei Raumsauerkästchen hergestellt, von denen eines vergoldet wurde.

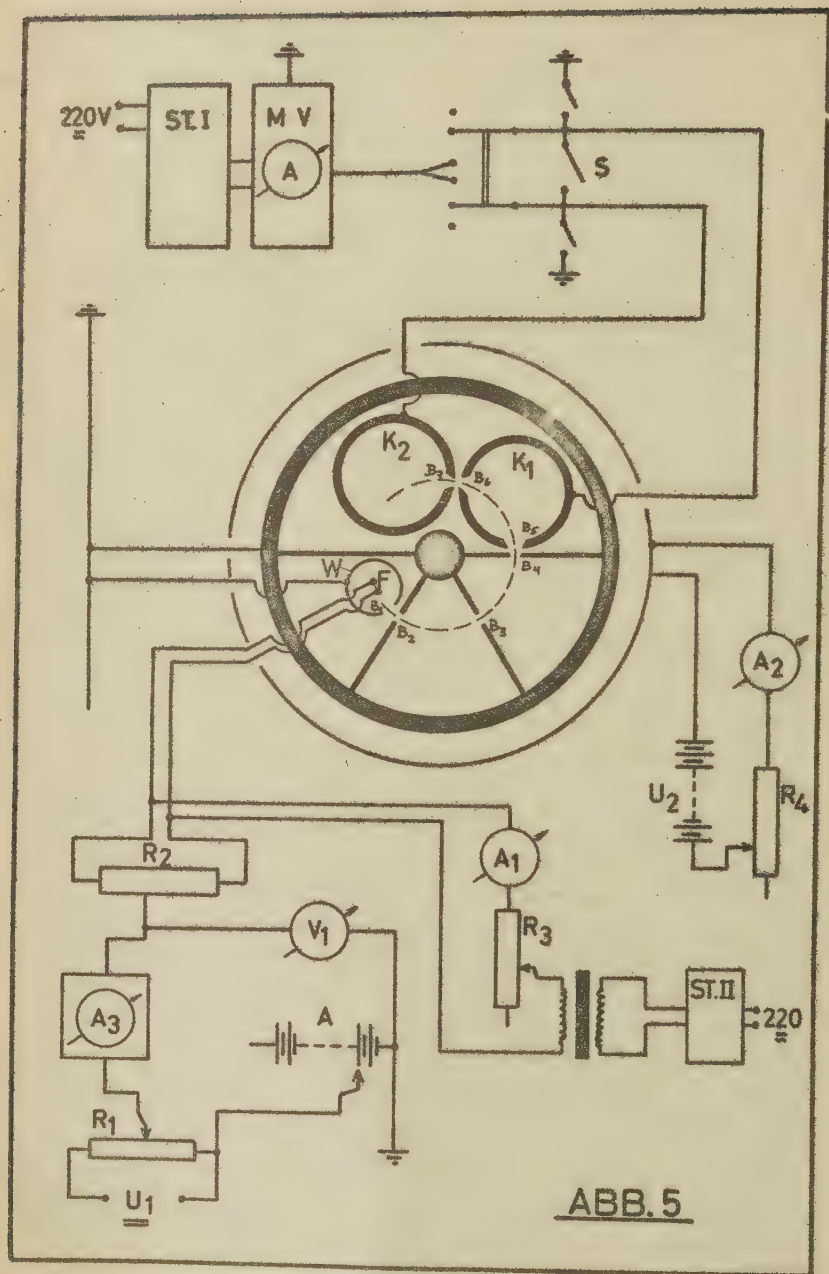
Folgende Gesichtspunkte zur Dimensionierung standen bei der Konstruktion des Messkästchens im Vordergrund:

Die mittlere freie Weglänge der Elektronen gegenüber dem in die Apparatur eingeführten Gase soll beim Messdruck von der Größenordnung der Bahnlänge der Elektronen von der Kathode bis zu den Auffängern  $K_1$  sein, also die Zahl der durch Stöße unbeeinflussten Elektronen zumindest größenordnungsmäßig gleich der Zahl der beeinflussten, um die Quotienten  $l_i/I_i$  mit einem möglichst kleinen Fehler behaftet zu erhalten. Der Dampfdruck der Messsubstanzen soll aber, da er als Faktor linear in den Ausdruck für den Wirkungsquerschnitt eingeht, noch im Bereich möglichst großer Messgenauigkeit liegen. Unter Berücksichtigung der zur Verfügung stehenden Druckmessgeräte (Wärmeleitungsmanometer, Ionisationsmanometer) und insbesondere des McLeods als Eichinstrument, wäre dann als untere Grenze

ein Druck von etwa  $10^{-3}$  Torr anzusetzen. Für den geforderten Energiebereich der Elektronen von etwa 1 eV bis 50 eV ergaben die Untersuchungen anderer Autoren an den verschiedensten Substanzen i. a. Wirkungsquerschnitte im Bereich zwischen  $100 \text{ cm}^2$  bis  $200 \text{ cm}^2$  pro  $\text{cm}^3$  bei 1 Torr und  $0^\circ \text{ C}$ . Nimmt man diese Größen als Richtwerte, so ist eine freie Weglänge der Elektronen von  $\lambda = 1 \text{ cm}$  bis  $\lambda = 0,5 \text{ cm}$  bei  $10^{-2}$  Torr bzw.  $\lambda = 10 \text{ cm}$  bis  $\lambda = 5 \text{ cm}$  bei  $10^{-3}$  Torr zu erwarten. Diese grobe Abschätzung dürfte dann eine Elektronenbahnlänge von rund 5 cm zwischen Kathode und Elektronenauffänger als günstig erscheinen lassen.

Da der Betrag des magnetischen Führungsfeldes bei fest vorgegebenem Bahnradius ( Apparatekonstante! ) die Elektronengeschwindigkeit eindeutig bestimmt ( Vgl. Gleichung 13 ), sollte die Größe störender äußerer Magnetfelder möglichst klein gehalten werden. Als Störfeld ist hier besonders das erdmagnetische Feld zu berücksichtigen, soweit man nicht das Führungsfeld parallel zu diesem anordnet. Wegen sonst einfacheren Versuchsaufbaues und zwecks größerer Beweglichkeit der Messapparatur wurde das magnetische Erdfeld durch ein Gegenfeld kompensiert. Dies ließ sich bis auf eine Unsicherheit von fünf Prozent mit relativ einfachen Mitteln ( Vgl. Abschn. III.4. ) erreichen. Eine genauere Kompensation erschien nicht sinnvoll wegen der stets vorhandenen magnetischen Streufelder von Transformatoren etc. Am Ort der Apparatur wurde die erdmagnetische Induktion zu  $B = 0,32 \text{ Gauß}$  bestimmt. Nach Kompensation ist mit einem Restfeld von weniger als  $0,02 \text{ Gauß}$  zu rechnen. Läßt man ein Störfeld von etwa ein Prozent des zur kleinsten erhofften Elektronengeschwindigkeit von 1 ( Volt )<sup>1/2</sup> notwendigen Führungsfeldes zu, so kommt man bei einem Führungsfeld von  $2,0 \text{ Gauß}$  nach Gleichung ( 14 ) zu einem maximal zulässigen Bahnradius von  $R = 1,68 \text{ cm}$ .

Das in Abb. 5 im Querschnitt dargestellte Meßkästchen hatte einen mittleren Bahnradius  $R = 1,40 \text{ cm}$ . Die Breite der Spaltblenden  $B_2, B_3, B_4, B_6$  konnte von  $0,1 \text{ cm}$  bis  $0,04 \text{ cm}$



variiert werden durch Verwendung verschiedener Blenden-sätze. Bei der Durchführung der Messungen mußte stets ein Kompromiß zwischen maximalem Auflösungsvermögen und ausreichender Elektronenintensität getroffen werden. Bei zu geringer Elektronenintensität, die insbesondere im Energiebereich unterhalb 10 eV stark abhängig von der Elektronengeschwindigkeit war, ließ sich gewöhnlich wegen unsystematischer Fehlereinflüsse das theoretische Auflösungsvermögen bei Benutzung der schmalen Spaltblenden bei weitem nicht mehr erreichen. Die Weglänge zwischen Kathode F und Blende  $B_4$  betrug 3,6 cm, zwischen F und Blende  $B_7$  5,70 cm. Die Höhe der Spalte von  $B_2$ ,  $B_3$ ,  $B_4$  und  $B_6$  betrug 0,8 cm. Die Eintrittsblenden  $B_5$  und  $B_7$  der Auffänger  $K_1$ ,  $K_2$  wurden mit einer Breite von 0,1 cm und einer Höhe von 1,0 cm etwas größer gehalten, um ein Auftreffen der Elektronen, die den jeweils vorhergehenden Spalt passiert haben, auf die Außenwände der Auffänger und dortige Reflexion zu vermeiden. Der Abstand der Blenden  $B_4$ - $B_5$  und  $B_6$ - $B_7$  wurde, um ein Ausscheiden der Elektronen durch Stöße in den Zwischenräumen zu verhindern, so klein wie möglich gewählt; er betrug etwa 0,04 cm. Sämtliche Blendenspalte wurden zur Vermeidung unerwünschter Elektronenreflexionen mit scharfen Kanten versehen. Die Käfige  $K_1$  und  $K_2$  waren auf Teflonsockeln montiert, um eine ausreichende Isolation gegen die Umgebung zu gewährleisten. (Spezifischer Widerstand des Teflon  $\rho = 10^{18}$  Ohm cm.)

Elektrische Störfelder sind ebenso wie magnetische Störfelder im Inneren der Messkammer zu vermeiden. Gegen äußere elektrische Felder schirmt die Kästchenoberfläche selbst ab. Um das Auftreten von Kontaktspannungen zwischen den Einzelteilen des Kästchens zu vermeiden, wurden sämtliche Teile aus der gleichen Materialsorte hergestellt. Soweit es sich um das nicht vergoldete Kästchen handelte, wurde ebenfalls zur Vermeidung von Kontaktspannungen der Oberflächenbehandlung der Metallteile besondere Aufmerksamkeit gewidmet. So wurden insbesondere die inneren Oberflächen des Kästchens nach Vorschlägen von Ramsauer ( 17 ) und Ende ( 18 ) wiederholt mit sauberem Stahl geschabt.

Als Elektrodenquellen kamen Photokathoden oder Glühkathoden in Betracht. Beide Typen haben sich bei Untersuchungen anderer Art bewährt. Photokathoden sind dann unerlässlich, wenn die Messungen auf Elektronenenergien unterhalb 1 eV ausgedehnt werden sollen, da in diesem Bereich der stehende Teilfluß des Heizstromes der Glühkathode nicht zum Anzeichen einer Entladung werden kann. Die Vorteile der Glühkathode liegen in ihrer leichter zu erreichenden hohen Heizstromdichte bei einfacheren Aufbauverhältnissen besonders hinsichtlich einer Vakuumapparatur. Insbesondere kann bei Verwendung eines Glühstrahles oder einer Glühwendel eine Wendung des Elektronenstrahles in starker Weise mit Hilfe einer Wehnelt-Elektrode des gewünschten Bedingungen ausgesetzt werden. Unter Berücksichtigung der Verhältnisse der Apparatur war nur eine Photostrome von etwa 1 auf emittierender Fläche in Frage. Die in den Auffängern 1<sub>1</sub> und 1<sub>2</sub> zu erwartenden Elektronenintensitäten wären überaus klein, da nur ein Bruchteil der emittierten Elektronen das Spaltblendenströmung mit richtiger Anfangsrichtung zu durchlaufen vermöchte.

Bei den Untersuchungen physikalischer Verbindungen bleibt zu klären, ob es durch die Glühkathode eine Crackung der Substanz stattfindet. Die Crackprodukte aromatischer Kohlenwasserstoffe sollten Moleküle kleineren Molekulargewichtes sein; es wäre dann also mit einem Druckanstieg in Hochvakuum zu rechnen. Im Vakuumröhrchen konnte festgestellt werden, daß eine Druckänderung sowohl bei eingeleiteter als auch nicht eingeschalteter Kathode in Zeiten, die die normale Funktion um das drei- bis vierfache überschritten, zu beobachten war. Nachweisbar war auch es sich in einem Vakuum zu stellen, geringfügige Dränge in Richtung einer Druckverminderung, die offenbar durch Adsorptionserfolge an der inneren Oberfläche der Vakuumapparatur (u. a. Kohlenstoff, Wasserstoff) verursacht wurde.

Nach den beschriebenen Überlegungen schien die Verwendung einer Glühkathode vorzuziehen zu sein. In der in Abb. 5 gezeigten Anordnung sind der Teil richtig angeordnet

Kathodendraht zylindrisch umschließende Wehneltzylinder W als Anode. Ein Teil der vom Kathodendraht F emittierten Elektronen passiert dann den Spalt  $B_1$  und tritt in den Stoßraum ein. Ursprünglich sollte der Wehneltzylinder ein variables, negatives Potential gegenüber der Kathode erhalten und vor Blende  $B_2$  ein gegen die Kathode positiv vorgespanntes Gitter montiert werden. Diese Schaltung lieferte jedoch entgegen den Erwartungen in den Auffängern  $K_1$  und  $K_2$  geringere Elektronenintensitäten als die angegebene.

Die verwandten Kathoden wurden aus Wolframdraht gefertigt. Sie wurden i. a. mit Heizstromstärken zwischen 0,20 A bis 0,28 A bei Spannungsabfällen zwischen 1,20 V und 1,26 V betrieben. Damit konnte der Heizstrom unter die bei anderen Arbeiten bekanntgewordenen Beträge, die zwischen 0,5 A und 1,2 A liegen ( 19, 20 ) gesenkt und der störende Einfluß des von diesem verursachten Magnetfeldes weitgehend unterdrückt werden. Sowohl Wehneltzylinder, als auch Kathodendraht wurden an 0,15 cm starken, langen Kupferdrähten befestigt, die außerhalb des Messkästchens eine große, wärmeabstrahlende Fläche besaßen.

### 3. Schaltplan

Ein Querschnitt der Messkammer im Zusammenhang mit der zugehörigen Schaltung ist in Abb. 5 dargestellt. Das Gehäuse und der die axial angeordnete Kathode F zylindrisch umschließende Wehneltzylinder W befinden sich auf Erdpotential. Die Elektronenauffänger  $K_1$  und  $K_2$  sind gegen das übrige Gehäuse hochisoliert und können jeweils einzeln als auch gemeinsam über das Schaltersystem S mit dem Messverstärker MV verbunden oder geerdet werden. Der Messverstärker war ein Schwingkondensatorverstärker FH 56 der Firma Friesseke und Hoepfner; er wurde über einen Wechselspannungsstabilisator aus dem 220 V Netz versorgt.

Der Heizstromkreis der Kathode wird von einem Transformator TR, der selbst über einen hochempfindlichen Spannungsstabilisator ST II an das Wechselspannungsnetz angeschlossen ist, versorgt. Die Heizstromstärke, die mit dem

Stromzeiger  $A_1$  gemessen wird, kann über den in Reihe geschalteten Widerstand  $R_3$  stufenlos geregelt werden. Das gegen Erde negative Potential der Kathode wird an einem Spannungsteiler abgegriffen und über den zur Kathode parallel geschalteten Schieberheostaten  $R_2$  (Brumm) an die Kathode gelegt. Der Spannungsteiler wird gebildet aus dem stetig regelbaren Widerstand  $R_1$  zur Spannungseineinstellung mit parallel geschalteter Gleichstromquelle  $U_1$ . In groben Intervallen wird die Spannung an der mit dem positiven Pol geerdeten Anodenbatterie abgegriffen. Die Spannungsbeträge zwischen geerdeter Anode und Kathode werden mit dem Voltmeter  $V_1$  gemessen; der Kathodenemissionsstrom wird mit einem Gleichstrom-Zerhackerverstärker ZV bestimmt.

Der Isolationswiderstand zwischen den zusammengeschalteten Auffangkäfigen  $K_1$  und  $K_2$ , sowie den angeschlossenen Zuleitungen einerseits gegen das Messkästchen und seine Zuleitungen andererseits lag zwischen  $10^{13}$  Ohm und  $10^{14}$  Ohm. ( Es traten Schwankungen im Zusammenhang mit veränderlicher Luftfeuchtigkeit auf ). Die in  $K_1$  und  $K_2$  aufgefangenen Elektronenströme waren von der Größenordnung  $10^{-12}$  A. Die Spannungen der Elektronenauffänger gegen das übrige Gehäuse wurden stets kleiner als  $10^{-2}$  Volt gehalten, so daß der Strom über die Isolationswiderstände mit etwa  $10^{-15}$  A bis  $10^{-16}$  A um mindestens drei Größenordnungen kleiner blieb, als die in  $K_1$  und  $K_2$  aufgefangenen Elektronenströme. Um Influenzwirkungen auf das Messsystem zu vermeiden, wurden nur abgeschirmte Kabel verwandt.

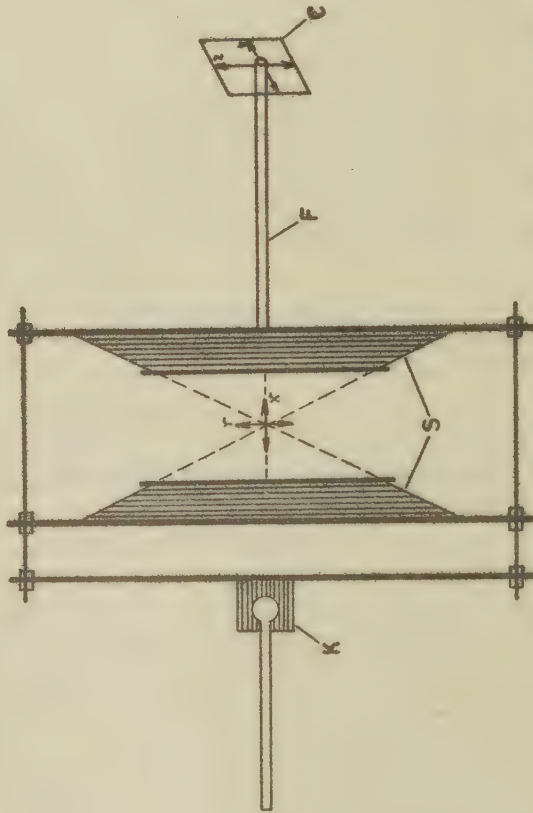
Das magnetische Führungsfeld der Elektronen steht senkrecht auf der Schnittebene des Ramsauerkästchens; das zu seiner Erzeugung notwendige Spulenpaar wird in Abb.5 durch den Leiterring M schematisch dargestellt. Der Spulenstrom wurde von Bleisammlern ausreichender Kapazität geliefert und in seinem Betrag durch den in den Stromkreis geschalteten, stetig regelbaren Rheostaten  $R_4$  reguliert. Da die Elektronenenergie über die Größe der magnetischen Induktion bestimmt wurde, ist besonderer Wert auf eine genaue Messung der magnetischen Feldstärke gelegt worden. Dies wiederum

geschah durch Messung der Spulenstromstärke. Es wurde darum ein Amperemeter hoher Genauigkeit zur Strommessung verwandt. Es stand ein Amperemeter der Güteklasse 0,2 zur Verfügung. Die bei der Strommessung auftretenden Fehler blieben stets unter 0,5 Prozent unter Ausnutzung der verschiedenen Messbereiche des Instrumentes.

#### 4. Das magnetische Führungsfeld

Mit festem Elektronenbahnradius als Apparaturkonstante bestimmt der Betrag der magnetischen Induktion die Größe der Elektronengeschwindigkeit, für die die Umlaufsbedingung in der Ramsauerkammer erfüllt ist. Da an jedem Bahnpunkt Richtung und Betrag der magnetischen Induktion gleich sein müssen, ist es angebracht, das gesamte Kästchen von einem homogenen Feld durchsetzen zu lassen. Das magnetische Führungsfeld wurde darum durch ein Helmholtzsches Spulenpaar erzeugt. Dieses besteht aus zwei konisch gewickelten Spulen gemeinsamer Achse, deren Ergänzungskegel sich mit ihren Spitzen berühren. Der Tangens des Winkels zwischen Achse und Mantellinie der Kegel hat den Betrag zwei. Zwei gleiche, kreisförmige Windungen stehen sich bei dieser Anordnung jeweils im Abstand ihres Radius gegenüber und werden vom gleichen Strom durchflossen ( Helmholtzscher Doppelring ). Bei dieser Anordnung erhält man ein praktisch homogenes Feld in einem größeren Bereich um die Mitte zwischen den beiden Leiterkreisen ( 21 ). Es ist dabei als besonderer Vorteil anzusehen, daß der homogene Feldbereich von außen gut zugänglich ist.

Die Spulenkörper S wurden - wie in Abb. 6 skizziert - durch ein Messinggestell starr miteinander verbunden. Die Raumrichtung der Spulenachse konnte durch Lagerung des Stativs in dem Kugelgelenk K und Verschieben der Führungsstange F in einem Cartesischen Koordinatensystem C verändert werden. Dabei wurde die Anlage so justiert, daß Spulen und das in der Mitte zwischen beiden Spulen befindliche Messkästchen die gleiche Symmetrieachse besaßen, um die Symmetrie der Feldabweichungen vom Betrag auf der



HELMHOLTZ-SPULEN

ABB. 6

Spulenachse voll auszunutzen. Die Spulenkörper selbst, als Unterlage der Drahtwindungen, wurden aus nicht verziehbarem Kunststoff gedreht.

Verwendet man Zylinderkoordinaten ( Vgl. Abb. 6 ), so beträgt die Feldstärke in der Mitte zwischen einem Helmholtzschen Doppelring nach G. Mie ( 22 ) :

$$H_0 = H_x = 0,286 \cdot \pi \cdot \frac{I}{R} \quad \text{Oe} \quad , \quad ( 18 )$$

wenn der Strom I in Ampere und der Radius R der Leiterschleifen in cm angegeben werden.

Die Feldkomponenten  $H_x$  und  $H_r$  in der Nähe des Mittelpunktes betragen als Funktion der Koordinaten x und r:

$$H_x = 0,286 \cdot \pi \cdot \frac{I}{R} \left( 1 - \frac{144}{125} \frac{x^4}{R^4} - \frac{54}{125} \frac{x^2 \cdot r^2}{R^4} \right) \quad \text{Oe} \quad ( 19 )$$

$$H_r = 0,286 \cdot \pi \cdot \frac{I}{R} \left( \frac{24}{25} \frac{x \cdot r^3}{R^4} - \frac{72}{250} \frac{x^3 \cdot r}{R^4} \right) \quad \text{Oe} \quad ( 20 )$$

Die Abweichungen der Beträge des Feldes vom Wert im Mittelpunkt sind demnach genähert von vierter Ordnung in

$\frac{x}{R}$  und  $\frac{r}{R}$  .

Führt man bei einem Helmholtzschen Spulenpaar die folgenden Bezeichnungen ein:

|                                     |       |
|-------------------------------------|-------|
| Zahl der Windungen auf jeder Spule: | N     |
| Radius der innersten Windung:       | $R_1$ |
| Radius der äußersten Windung:       | $R_2$ |
| Stromstärke in jeder Windung:       | I ,   |

dann ist die zentrale Felderregung nach Mie gegeben durch den Ausdruck

$$H_0 = H_x = 0,286 \cdot \pi \cdot \frac{I}{R} \quad \text{Oe} \quad ( 21 )$$

abei hat die neu eingeführte Größe  $R'$  den Wert:

$$R' = \frac{R_1 + R_2}{2} \left( 1 - \frac{1}{12} \frac{(R_2 - R_1)^2}{\left| \frac{R_1 + R_2}{2} \right|^2} \right) \quad \text{cm} \quad (22)$$

Mit den Daten der Spulen ( $R_1 = 11,0 \pm 0,06$  cm und  $R_2 = 16,7 \pm 0,06$  cm;  $N = 49$  Windungen) erhält man für die Magnetfeldstärke im Mittelpunkt

$$H_0 = H_x = 3,23 \cdot I \quad \text{Oe} \pm 0,6 \% \quad (23)$$

Die Feldabweichungen am Ort der Elektronenbahn ( $r=1,4$  cm;  $0 \leq x \leq 0,4$  cm) vom Wert im Mittelpunkt ( $x = 0$ ;  $r = 0$ ) bleiben bei Einsetzen der größten vorkommenden Beträge von  $x$  und  $r$  und des kleinsten Wertes von  $R$  ( $R_{\min} = 11,0$  cm) für ideale, querschnittslose Stromwindungen unter  $\pm 0,01$  %. Wesentlich größer ist dagegen der Einfluß der endlichen Stärke der Drahtwindungen. Zieht man die innerste Windung mit dem kleinsten auftretenden Schleifenradius  $R = (11,0 \pm 0,06)$  cm zur Fehlerabschätzung heran, d. h. wählt man den ungünstigsten Fall und macht die ungünstigste Annahme, daß sich sämtliche Ladungsträger auf den Außenradien der Windungen bewegen, so erhält man mit  $\pm 0,6$  % die größte Abweichung der magnetischen Feldstärke vom berechneten Wert für den Mittelpunkt.

Um mit der Apparatur beweglich zu bleiben, konnte das Messkästchen nicht so in die Gesamtapparatur eingebaut werden, daß die Achse desselben parallel zur Richtung des erdmagnetischen Feldes verlief. Aus diesem Grunde mußte das magnetische Erdfeld innerhalb des Kästchens kompensiert werden. Das Gegenfeld wurde von einer kreisförmigen Spule erzeugt, deren Ebene durch die Mitte des Kästchens verlief. Die Richtung des Feldes und damit die Ebenennormale wurde mit Inklinationsnadel und Kompaß bestimmt. Die Spule hatte einen Durchmesser von  $D = 78$  cm bei  $N = 20$  Windungen.

Die zur Kompensation des magnetischen Erdfeldes benötigte Stromstärke wurde ermittelt, in dem man eine mechanisch ausgewuchtete Inklinationsnadel in der Mitte der Spulenebene ins indifferente Gleichgewicht brachte. Für eine Stromstärke  $I = (0,95 \pm 0,05) \text{ A}$  war dies der Fall. Gemäß der Gleichung

$$H = 0,2 \cdot \pi \cdot \frac{I \cdot N}{R} \quad (24)$$

betrug damit die Stärke des magnetischen Erdfeldes  $H_E = 0,32 \text{ Oe} \pm 5\%$ . Dieses konnte also bis auf ein Restfeld des maximalen Betrages  $H = 0,02 \text{ Oe}$ , oder etwa ein Prozent des kleinsten benötigten Führungsfeldes für Elektronen der Energie  $1 \text{ eV}$  kompensiert werden.

Um den Zusammenhang zwischen magnetischer Feldstärke und kinetischer Energie der Elektronen beim Umlauf auf gegebenem Bahnradius zu berechnen, ist die Gleichgewichtsbedingung für die Beträge von Lorentzkraft und Zentrifugalkraft zu beachten:

$$\frac{m_0 \cdot v^2}{R} = e_0 \cdot v \cdot B \quad (25)$$

Die kinetische Energie der Elektronen beträgt nun im nicht-relativistischen Fall nach Durchlaufen der Potentialdifferenz  $U$ :

$$T = e_0 \cdot U = \frac{m_0 \cdot v^2}{2} \quad (26)$$

Aus den Gleichungen (25) und (26) erhält man die Spannung  $U$  als Funktion von Bahnradius und magnetischer Induktion:

$$U = \frac{1}{2} \cdot \frac{m_0}{m_0} \cdot R^2 \cdot B^2 \quad (27)$$

Setzt man den Betrag des Bahnradius  $R$  in cm, sowie  $e_0$  und  $m_0$  in el. magn. CGS - Einheiten ein, so erhält man  $U$  als Funktion von  $B$  in el. magn. CGS - Einheiten :

$$U = 1,723 \cdot 10^7 \cdot B^2. \quad (28)$$

Drückt man die Elektronenenergie  $T$  in eV aus, so erhält man  $T$  als Funktion der magnetischen Induktion  $B$ , gemessen in Gauß zu :

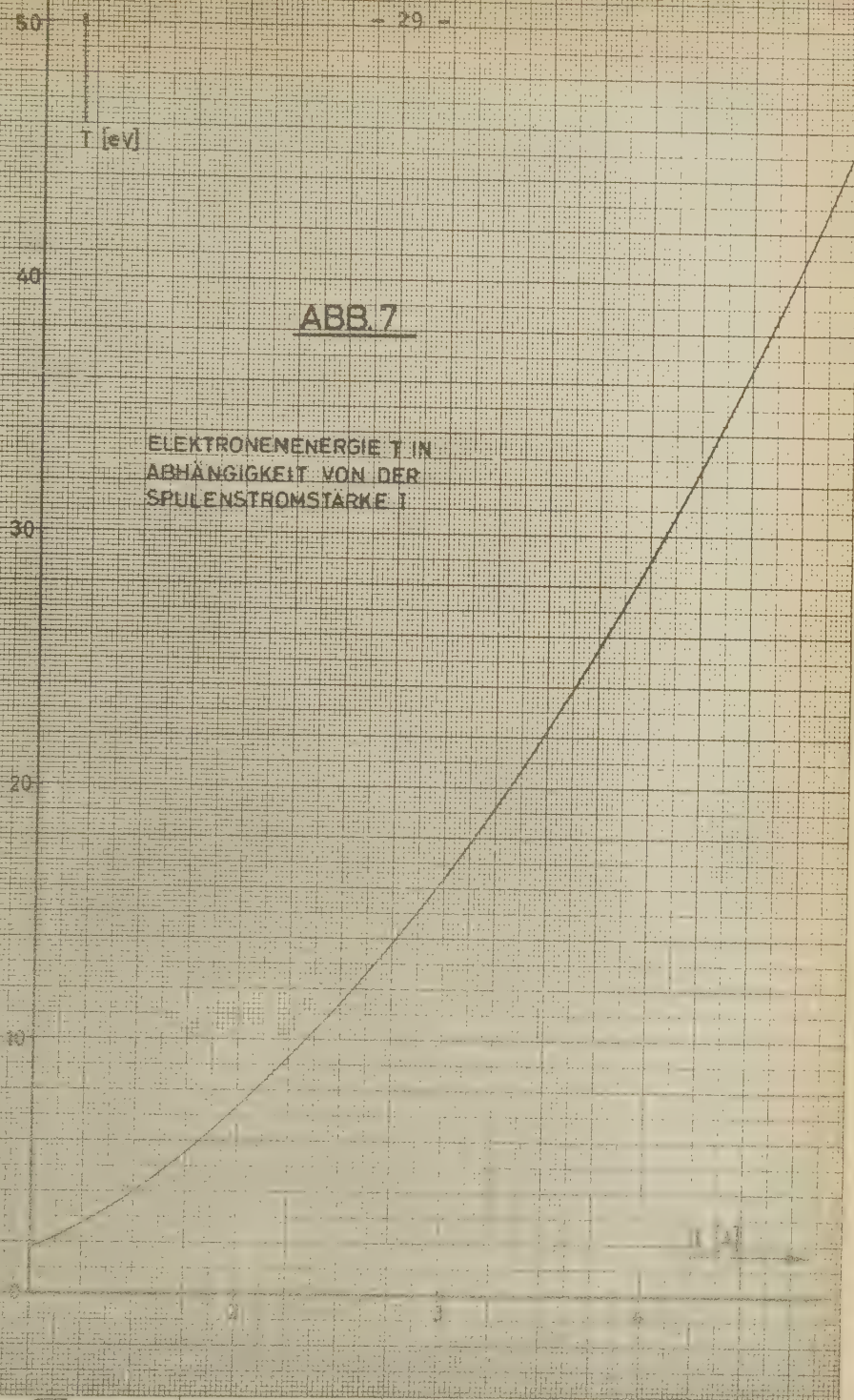
$$T = (1,723 \cdot 10^7) \cdot 10^{-8} \cdot B^2 = 0,1723 \cdot B^2. \quad (29)$$

Primär mißt man aber nicht die magnetische Induktion  $B$ , sondern die Stromstärke  $I$  der Helmholtzspulen. Unter Berücksichtigung der Gleichung (23), die den Zusammenhang zwischen Spulenstrom  $I$  und magnetischer Induktion  $B$  beschreibt, erhält man unmittelbar die Elektronenenergie  $T$  in eV als Funktion von  $I$  in Ampere :

$$T = (0,1723) \cdot (3,23)^2 \cdot I^2 = 1,792 \cdot I^2. \quad (30)$$

Die funktionale Abhängigkeit der Elektronenenergie  $T$  von der zugehörigen Stromstärke  $I$  der Windungen der Helmholtzspulen zur Erzeugung des Führungsfeldes für die Elektronen ist in Abb. 7 graphisch dargestellt.

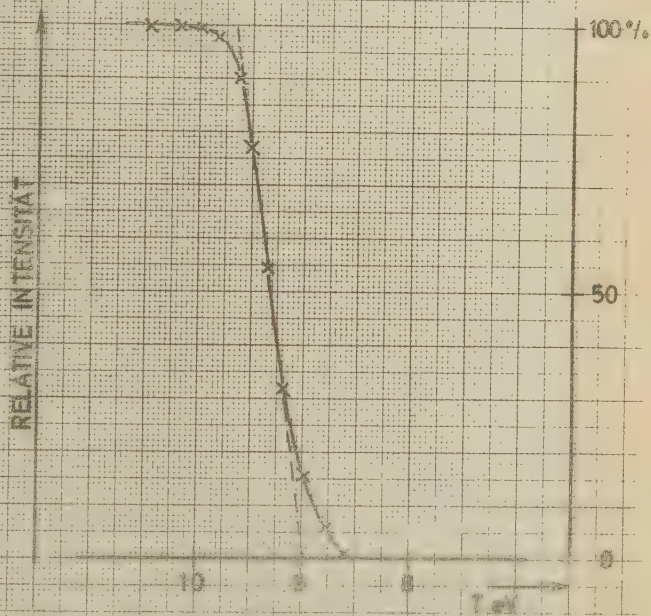
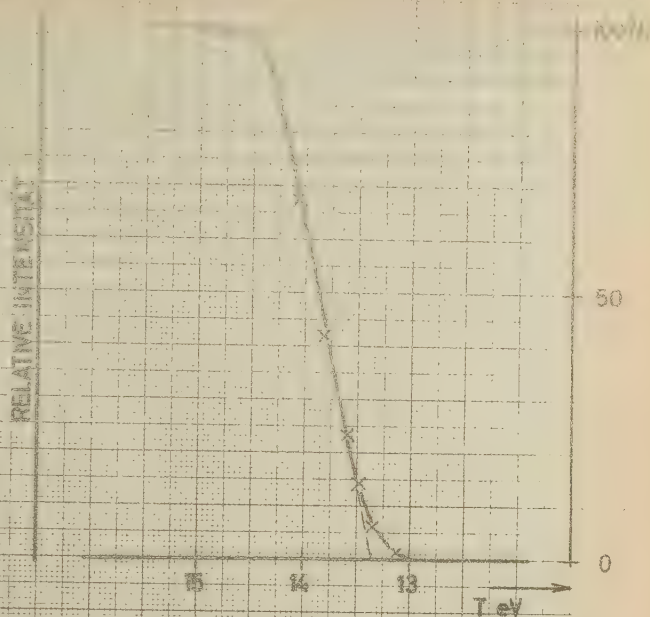
Durch Aufnahme von Gegenspannungskurven ist die Richtigkeit der berechneten Zusammenhänge zwischen Magnetfeldstärke (Spulenstrom) und Elektronenenergie geprüft worden. Die Käfige  $K_1$  und  $K_2$  wurden dazu an das entsprechende Gegenpotential gelegt und die Elektronenintensitäten gemessen, die bei variabler, durch die Spulenstromstärke vorgegebener Energie ( $K_1$ ,  $K_2$ ) noch erreichten. Dabei wurde die Anodenspannung jeweils so gewählt, daß man sich im Maximum der Energieverteilung der Elektronen bewegte, d. h. bei fest eingestellter Spulenstromstärke, also fest gegebener magnetischer Induktion, wurde die Anodenspannung so gewählt, daß maximale Elektronenintensitäten die Auffangkäfige noch erreichten.



Gegenspannungskurven für 9,27 V und 13,90 V Gegenspannung sind in Abb. 8 dargestellt. Beide Kurven zeigen, daß bei Erreichen der angelegten Gegenspannung die Elektronenintensitäten innerhalb eines Fehlerbereichs von etwa 0,1 eV auf 50 Prozent abgefallen sind. Da die Gegenspannungskurven nahe 10 eV liegen, entspricht dies einer Abweichung von etwa einem Prozent der mittleren Elektronenenergie vom erwarteten Wert. Wenn man berücksichtigt, daß auch die Messpunkte der Gegenspannungskurven fehlerbehaftet sind, dürfte die mittlere Elektronenenergie bei vorgegebener Magnetfeldstärke eher noch genauer bestimmt sein.

Extrapoliert man über den linearen Bereich der Gegenspannungskurven, so erhält man bei 13,90 V Gegenspannung eine Energieverteilung der Elektronen von  $\pm 0,5$  eV, bei 9,27 V Gegenspannung eine Energieverteilung von  $\pm 0,3$  eV um den Mittelwert. In beiden Fällen entspricht dies einer Streuung der Elektronenenergie von  $\pm 3,5$  Prozent um den Mittelwert. Die Abweichungen der Gegenspannungskurven vom geradlinigen Verlauf dürften durch die natürliche Energieverteilung der aus dem Glühdraht austretenden Elektronen und durch Störeffekte, insbesondere geometrische Elektronenreflexionen an den Spaltkanten des Monochromators verursacht sein.

Das empirisch gefundene Auflösungsvermögen der Apparatur ist damit besser, als es die Rechnung erwarten läßt. Für die Spaltbreite von  $S = 0,08$  cm, mit der diese Messungen und auch die Wirkungsquerschnittmessungen bis zu den kleinsten Energien durchgeführt wurden, ergibt sich nämlich dann ein Elektronenbahnradius  $R = 1,40$  cm  $\pm 0,04$  cm. Damit weichen sowohl  $R$  als auch  $v$  ( nach Gleichung 14 ) um drei Prozent vom mittleren Wert ab. Die kinetische Energie müßte dann etwa sechs Prozent um den mittleren Wert streuen. Das höhere Auflösungsvermögen läßt sich durch eine geringfügige gegenseitige Versetzung der Spaltblenden im Kästchengehäuse erklären.



## 5. Vakuumpapparat

Beim Aufbau einer Vakuumpapparat sind als wesentliche Bestimmungsgrößen der geforderte Enddruck, eventuell einzustellende Zwischenwerte des Gasdruckes, sowie Menge und Art der abzusaugenden Gase und Dämpfe zu berücksichtigen. Pumpentypen, Leitungsdimensionen, Dichtungsmittel und Druckmessgeräte sind dann den speziellen Bedingungen anzupassen.

Die Messmethode zur Bestimmung der Wirkungsquerschnitte ist bereits früher erläutert worden. Es sind alternierende Elektronenintensitätsmessungen bei Gasdrücken der Messsubstanz von etwa  $10^{-2}$  Torr bis  $10^{-3}$  Torr ( "Gasmessung" ) und Drücken im Bereich von  $10^{-5}$  Torr oder weniger ( "Vakuummessung" ) durchzuführen. Der kleinste geforderte Druck macht die Verwendung einer Diffusionspumpe erforderlich. Da wegen der organischen Natur der Gase ohnehin eine Kühlfalle zwischen Rezipient und Pumpe geschaltet werden mußte, wurde eine Quecksilberdiffusionspumpe benutzt. Eine schematische Darstellung der Vakuumpapparat zeigt Abb. 9. Der an das Pumpaggregat angeschlossene Rezipient ist im wesentlichen in drei Unterbereiche gegliedert. Über zwei Parallelleitungen geringen Strömungswiderstandes ist der Kolben M, der das Messkästchen enthält, an die Pumpe angeschlossen. Mit diesem durch eine Leitung großen Querschnittes (  $D = 1,8$  cm ) ist ein Aggregat von vier verschiedenen Druckmessgeräten verbunden, auf deren Aufgaben und Bedeutung im folgenden Abschnitt gesondert eingegangen wird. Schließlich ist über die Leitung L das Kolbensystem G (  $V = 8$  l ) großen Volumens unmittelbar an die Pumpen angeschlossen; es dient zur Aufnahme der gereinigten, gasförmigen Messsubstanzen.

Der Kolben M mit dem Ramsauerkästchen ist über die Kapillaren verschiedenen Querschnittes  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  mit dem Gasvorratsgefäß G verbunden. Die Kapillaren dienen als Strömungswiderstände; sie können durch Hähne einzeln geöffnet oder geschlossen werden. Es besteht so die Möglichkeit, Gasmessungen in strömenden Gasen vorzunehmen. Dazu werden bei

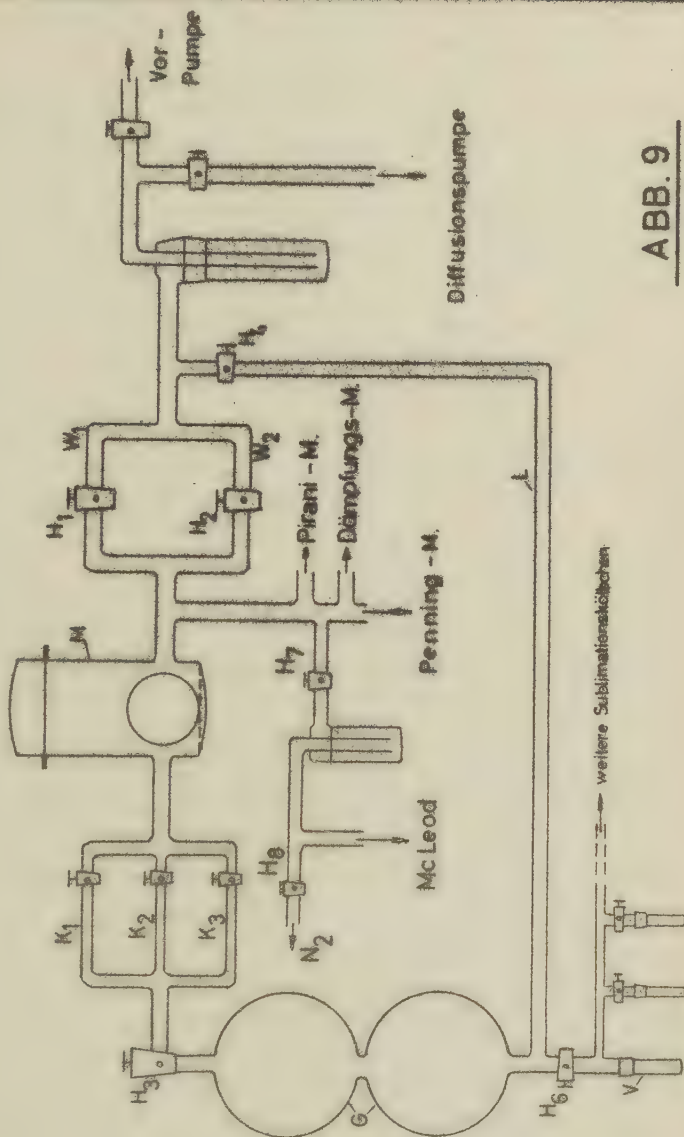


ABB. 9

geöffnetem Hahn  $H_3$  die Kapillaren  $K_1$  und etwa Hahn  $H_1$  ( Hahn  $H_2$  bleibt dann geschlossen ) so geöffnet, daß der geforderte Druck in M sich einstellt. Durch variable Stellung von  $H_1$  kann unter Umständen eine Drosselung der Saugleistung des Pumpsystems erreicht werden. Für eine anschließende Vakuummessung braucht dann nur  $H_3$  geschlossen und  $H_2$  geöffnet zu werden, so daß für eine darauffolgende weitere Gasmessung die Einstellung der Strömungswiderstände unverändert beibehalten werden kann.

An das Gasvorratsgefäß G sind neun Sublimationskölbchen angeschlossen. Naphthalin und die flüssigen Substanzen Benzol, Toluol und m-Xylol sind in ihnen durch Vakuumsublimation von gelösten Gasen und leichtflüchtigen Verunreinigungen gereinigt worden. Sie wurden dazu jeweils in einem Kölbchen eingefroren und bei zur Pumpe geöffneter Leitung L in ein anderes, stärker gekühltes Kölbchen übersublimiert. Dies war besonders darum notwendig, weil alle Verunreinigungen von höherem Partialdruck als dem der Messsubstanz sich in der Gasphase überproportional anreichert und zu einer starken Verfälschung der Messergebnisse geführt hätten.

Zum Aufbau der Vakuumapparatur wurde Jenaer Geräteglas 20 verwandt. Dies erfüllt die Forderung ausreichender mechanischer Festigkeit bei gleichzeitig bequemer Bearbeitungsmöglichkeit; es zeichnet sich außerdem durch gute elektrische Isolationseigenschaften aus. Sein spezifischer Widerstand beträgt  $\rho \approx 10^{14}$  Ohm cm, so daß Stromzuführungen unmittelbar eingeschmolzen werden konnten. Als Einschmelzdrähte eignen sich auf Grund der Ähnlichkeit der thermischen Ausdehnungskoeffizienten Molybdändrähte ( Jenaer Geräteglas 20 :  $\gamma = 49 \cdot 10^{-7} \text{ grad}^{-1}$ ; Molybdän  $\gamma = 55 \cdot 10^{-7} \text{ grad}^{-1}$  ). Zur Dichtung der Vakuumschliffe erwies sich in allen Teilen der Apparatur, in denen die Sättigungsdrucke von Benzol, Toluol und m-Xylol normalerweise nicht erreicht wurden, Apiezon-Fett ( Leybold - Hochvakuumfett R oder W ) als geeignet. Die Schliffe und Hähne der Sublimationskölbchen, die dem Sättigungsdruck der erwähnten Substanzen ausgesetzt waren,

wurden mit Silikonfett gedichtet, das sich durch geringe Löslichkeit in organischen Substanzen auszeichnet.

In der Nähe der Ramsauerkammer mußten jegliche ferromagnetische Materialien vermieden werden, um eine "Verbiegung" der Magnetfelder zu vermeiden. Darum wurde die Gesamtapparatur in ein Aluminium-Stativ eingebaut. Auch Klammern, Muffen und Halterungen wurden zum Teil aus Aluminium oder Messing besonders angefertigt. Soweit Geräte aus ferromagnetischem Material, wie Pumpen etc. nicht zu umgehen waren, sind sie in hinreichend weitem Abstand vom Messkolben M montiert worden.

## 6. Druckmessung

In dem einführenden Abschnitt II. 2. ist bereits gezeigt worden, daß nach Gleichung 12

$$Q_0 = \frac{1}{p \cdot x} \left[ \ln \frac{I_0}{I'_0} - \ln \frac{I}{I'} \right]$$

der Druck der Messsubstanz während der Gasmessung als Faktor in den Ausdruck zur Bestimmung des Wirkungsquerschnittes eingeht. Der Druckmessung ist deshalb besondere Sorgfalt zu widmen. Bei der Auswahl geeigneter Druckmessgeräte für die vorliegende Untersuchung standen nun folgende Gesichtspunkte im Vordergrund:

Drucke sollen unabhängig von der Gasart bestimmbar sein; besonders weil an verschiedenen Substanzen Messungen durchgeführt und diese einer vergleichenden Interpretation unterzogen werden.

Die Druckmessungen haben einen Bereich von  $10^{-2}$  Torr bis  $10^{-5}$  Torr zu umfassen. Dabei ist maximale Messgenauigkeit im Druckbereich zwischen  $10^{-2}$  Torr und  $10^{-3}$  Torr zu fordern, da der hier auftretende Fehler linear in den Wert für den Wirkungsquerschnitt eingeht.

Es soll möglich sein, die Druckmessung kontinuierlich durchzuführen, da auch die Druckeinstellung mit ihrer Hilfe vorzunehmen ist; sie soll nicht zuletzt rasch durchführbar sein,

damit die Konstanz der Apparaturverhältnisse zwischen "Gasmessung" und "Vakuummessung" gewährleistet bleibt.

Die angeführten Forderungen lassen sich in der Vakuumtechnik schlecht korrelieren. Es gibt insbesondere kein Druckmessgerät, das den gesamten, geforderten Messbereich erfasst, in seiner Anzeige gasartunabhängig ist und eine schnelle, sowie kontinuierliche Druckanzeige ermöglicht.

Der Aufgabe wurde darum auf folgende Weise entsprochen! Für den Druckbereich hoher verlangter Messgenauigkeit und kontinuierlicher Anzeige zwischen  $10^{-2}$  Torr und  $10^{-3}$  Torr wurde ein Wärmeleitungsmanometer hoher relativer Messgenauigkeit verwandt. Eine direkte Eichung desselben mit Hilfe eines McLeods war beim Naphtalin wegen des geringen Sättigungsdampfdruckes von etwa  $10^{-1}$  Torr bei Zimmertemperatur überhaupt nicht möglich, bei den restlichen Substanzen, deren Sättigungsdampfdrucke sich zwischen 80 Torr und 50 Torr bewegen, mindestens bedenklich. Abgesehen vom stark nicht-idealen Verhalten, war mit der Möglichkeit druckabhängiger Adsorption der Dämpfe im Kompressionsvolumen des McLeods zu rechnen. Deshalb wurde für jede der Substanzen das Wärmeleitungsmanometer mit einem Dämpfungsmanometer als absolutes Druckmessgerät geeicht. Das Dämpfungsmanometer selbst wurde unter Verwendung von reinem, wasserfreiem Stickstoff ( Permanentgas ) mit einem McLeod geeicht.

Im Druckbereich nahe  $10^{-5}$  Torr, in dem eine große Messgenauigkeit nicht erforderlich war, wurde ein Penning-Manometer zur Druckanzeige herangezogen. Es wurde über eine Leitung großen Durchmessers (  $D = 1,8$  cm ) in hinreichend weitem Abstand vom Messkolben M angeflanscht, so daß sein magnetisches Streufeld dort als Störung nicht mehr messbar war. Mit seiner Hilfe wurde im wesentlichen nur festgestellt, ob der Enddruck, der unter  $10^{-5}$  Torr lag, in der Apparatur erreicht war. Als Kontrolle zur Druckanzeige des Penning-Manometers konnte außerdem die Stärke des in den Auffängern  $K_1$  und  $K_2$  gemessenen Elektronenstromes selbst angesehen werden. Wenn dieser sich als Funktion der Zeit nicht mehr

wesentlich erhöhte, war der Enddruck erreicht. Wärmeleitungs-, Ionisations- und Kompressionsmanometer konnten industriell gefertigt bezogen werden. Das Dämpfungsmanometer wurde nach eigenen Angaben angefertigt; zu seiner Konstruktion konnte auf eine größere Zahl aufschlußreicher Publikationen ( 23, 24 ) zurückgegriffen werden.

Wegen seiner besonderen Vorzüge wurde nicht ein gewöhnliches Quarzfaden - Pendelmanometer, sondern ein Flächen - Pendelmanometer hergestellt, wie es in Abb. 10 dargestellt ist. An einem stabilen Quarzgalgen G, der mit seinem oberen Spannbügel fest in ein Glasgefäß passenden Durchmessers eingeklemmt ist, wird ein Quarzblatt F ( 2,0 cm · 1,2 cm ) an zwei Quarzfäden B ( Länge l = 7,8 cm; Querschnitt q = 0,7 mm · 0,2 mm ) angeschmolzen. Das Quarzblatt trägt in der Mitte seiner Unterkante einen Zeiger Z, in dem noch ein kleines ferromagnetisches Metallstück eingeschmolzen ist, um das schwingfähige System von außen mit einem Elektromagneten anzupfen zu können. Der Zeiger wird senkrecht zu seiner Schwingungsrichtung beleuchtet und sein Schattenbild durch eine Linse auf eine Skala abgebildet. Man mißt zur Druckbestimmung die Zeit, bis die Amplitude auf den halben Wert zurückgegangen ist.

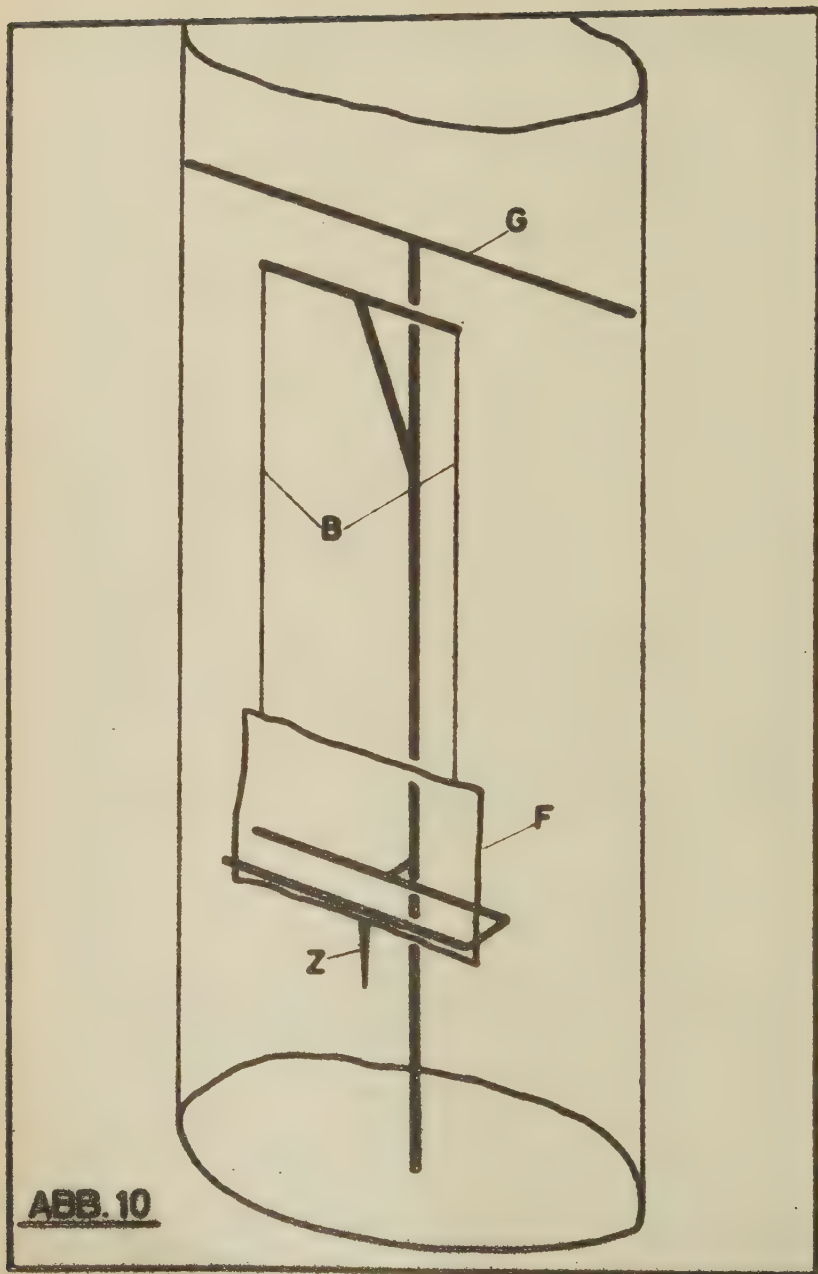
Stellt man die Bewegungsgleichung eines beliebigen, infolge Gasreibung gedämpfte Schwingungen ausführenden Systems auf:

$$m \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} + k \cdot \frac{dx}{dt} + D \cdot x = 0, \quad ( 31 )$$

wobei m die Masse, k die Dämpfungskonstante und D die Direktionskraft bedeuten, so interessiert hier von der Lösung

$$x = x_0 \cdot e^{-\frac{k}{2m} \cdot t} \cos \omega t. \quad ( 32 )$$

nur der Faktor, der den langsamen Rückgang der Amplitude beschreibt:



$$x = x_0 \cdot e^{-\frac{k}{2m} \cdot t} \quad (33)$$

Die Halbwertszeit, d. h. die Zeit bis zum Rückgang der Amplitude auf den halben Betrag, ist dann gegeben durch:

$$\Theta = 2 \cdot \frac{k}{m} \cdot \ln 2 \quad (34)$$

$\Theta$  ist also proportional zu  $m$  und umgekehrt proportional zu  $k$ . Nun läßt sich die Dämpfungskonstante  $k$  aufspalten in zwei Terme

$$k = k_1 + k_2 \quad (35)$$

wobei  $k_1$  die vom Gas bewirkte Dämpfung und  $k_2$  die Eigendämpfung des nicht ideal elastischen Systems repräsentieren. Die Theorie liefert nach Haber, Kerschbaum und Einstein (25) für die Abhängigkeit der Größe  $k_1$  von Druck  $p$  und Molekulargewicht  $M$ , sobald die freie Weglänge von der Größenordnung der Apparatedimension ist:

$$k_1 \sim p \cdot (M)^{1/2} \quad (36)$$

Berücksichtigt man Beziehung (36) und Gleichung (35), so erhält man für die Halbwertszeit aus Gleichung (32):

$$\Theta = \frac{\text{const.}}{k \cdot p \cdot (M)^{1/2} + k_2} \quad (37)$$

oder in anderer Form:

$$\frac{1}{\Theta} = k \cdot p \cdot (M)^{1/2} + \frac{1}{\Theta_0} \quad (38)$$

Man übersieht, daß in den ersten Term der Gleichung (38) der Einfluß der Gasart (Molekulargewicht) und die Fläche  $F$

des schwingenden Systems, in den zweiten Term die Eigenreibung eingeht.

Mit einem im verdünnten Gas gedämpfte Schwingungen ausführenden System steht also ein absolutes Manometer zur Verfügung, dessen besonderer Vorteil es ist, daß der Messvorgang durch eine in allen Größen deutbare Gleichung zu übersehen ist.

Das wegen seiner einfacheren Herstellbarkeit meist benutzte Quarzfadenmanometer weist nun eine Reihe von Nachteilen auf; die Größen  $m$ ,  $k$ ,  $D$  können nicht unabhängig voneinander gewählt werden. Beim Übergang zu kleinen Drucken sinkt die Empfindlichkeit rasch ab, wegen des Überwiegens der Eigenreibung des Fadens, die übrigens mit einer höheren Potenz des Fadenradius zunimmt. Wegen der kleinen Dämpfungsfäche sind lange Messzeiten erforderlich. Schließlich neigt das System zu Diesajou - Schwingungen und ist stark erschütterungsempfindlich, wobei sich der Einfluß der Erschütterungsstärke im Verlauf langer Messzeiten erheblich aufzusummieren vermag.

Bei Verwendung eines Flächenmanometers lassen sich diese Schwierigkeiten umgehen. So lassen sich die drei den Bewegungsvorgang in Schwingungs- und Dämpfungsverhältnissen bestimmenden Größen ( $m$ ,  $k$ ,  $D$ ) voneinander unabhängig wählen. Die Dicke der Oberfläche  $F$  bestimmt praktisch allein die Größe  $m$ , während  $k$  nahezu ausschließlich durch den Betrag der Fläche von  $F$  gegeben ist. Dabei können aber jetzt  $m$  und  $k$  unabhängig voneinander gewählt werden. Durch passende Fadenwahl läßt sich zudem die Konstante  $D$  frei wählen, ohne dabei nach Gleichung ( 34 ) eine Änderung von  $\Theta$  zu verursachen, d. h. die Erschütterungsempfindlichkeit kann herabgesetzt werden. Die Abhängigkeit der Halbwertszeit von  $m$  erlaubt es, die Messdauer günstig zu wählen und eine Zusatzmasse in Form eines kleinen Eisenkernes für den magnetischen Anstoß des Systems einzuschmelzen. Für langsame Schwingungen tritt auch der Einfluß der Eigenreibung zurück; dies bewirkt eine Steigerung der Empfindlichkeit bei kleinen Drucken. Nicht zuletzt ermöglichen langsame Schwingungen eine bessere Beobachtung der Umkehrpunkte.

Die Eichung des Flächenmanometers wurde bei Drucken zwischen  $6 \cdot 10^{-3}$  Torr und  $1 \cdot 10^{-3}$  Torr mit Reinststickstoff (  $M = 28,0$  ) vorgenommen. In Abb. 11 sind die Halbwertszeiten als Funktion des Druckes dargestellt. Die für das Flächenmanometer charakteristischen Konstanten wurden aus der Gleichung

$$\Theta_1 = \frac{b}{p_1 \cdot (M)^{1/2} + a} \quad (39)$$

gewonnen, die man aus Gleichung ( 37 ) durch Kürzen mit  $\bar{K}$  erhält. Aus je zwei dieser Gleichungen, in die man zusammengehörige Wertepaare für Druck  $p$  und Halbwertszeit einsetzt, gewinnt man die Unbekannten  $a$  und  $b$ . In Tabelle 1 sind die zu den verschiedenen Kombinationen gehörenden Werte  $a$  und  $b$  aufgeführt. Nicht zur Kombinationsbildung herangezogen wurden benachbarte Punkte wegen der großen, auftretenden Fehler. Der Messpunkt (8) wurde schon reichlich unsicher wegen seiner langen Messdauer und entsprechender Ermüdung des beobachtenden Auges. Bei Drucken oberhalb  $6 \cdot 10^{-3}$  Torr zeigten die Größen  $a$  und  $b$  bereits einen Gang; hier ist offenbar die Voraussetzung großer mittlerer freier Weglänge bezüglich der Apparaturdimension nicht mehr ausreichend erfüllt. Deshalb wurden nur die Punkte (2) bis (7) zur Berechnung von  $a$  und  $b$  herangezogen.

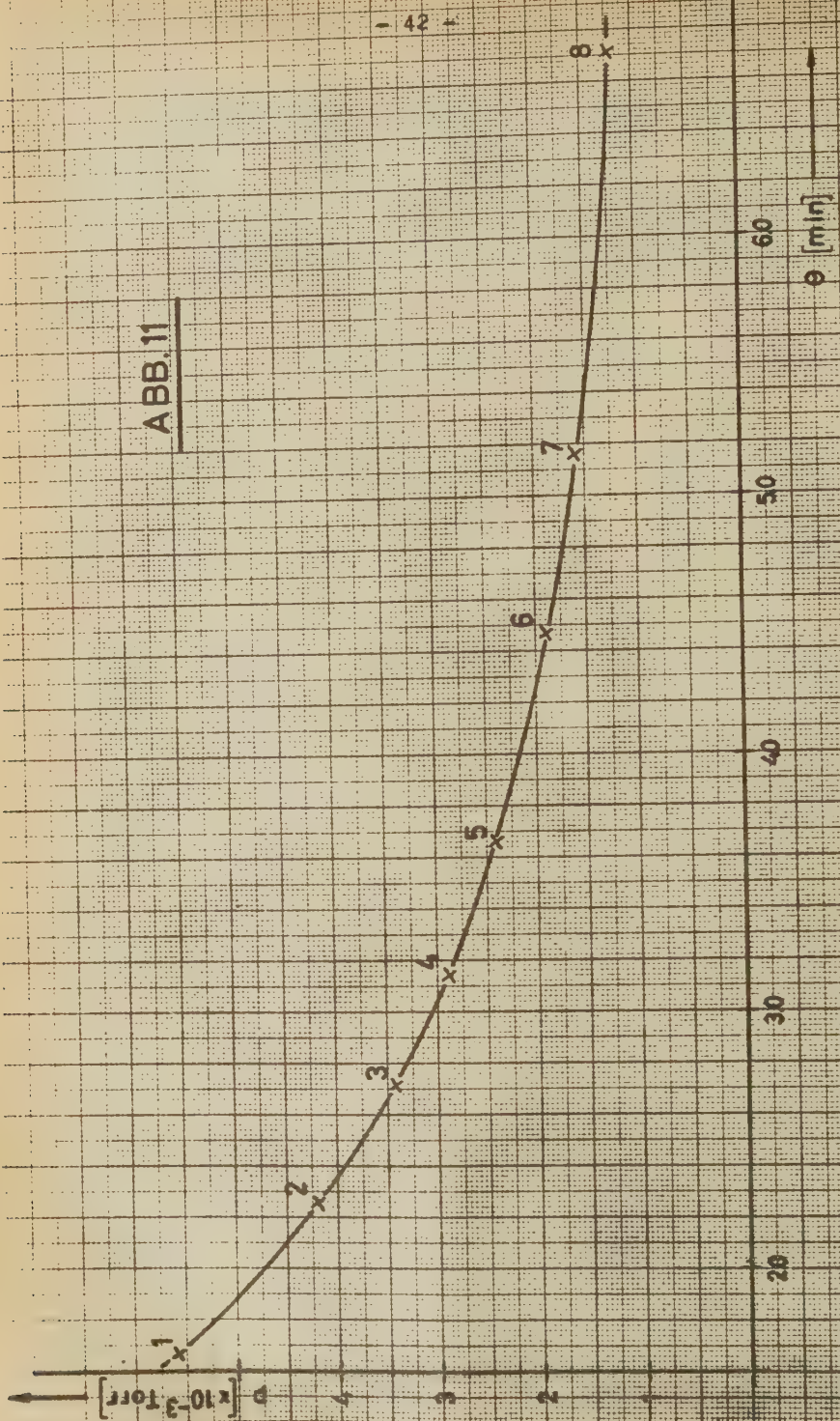
Die mittleren prozentualen Fehler der Mittelwerte von  $a$  und  $b$  betragen :

$$\bar{m}(a) = 2,4 \%$$

$$\bar{m}(b) = 0,4 \%$$

Sie werden im wesentlichen bedingt durch die beschränkte Messgenauigkeit des McLeod ( Heraeus CVC ), dessen Messfehler bei  $10^{-3}$  Torr  $\pm 3,2 \%$  und bei  $10^{-2}$  Torr  $\pm 1,0 \%$  beträgt. Wegen der speziellen Auslegung der Dimensionen des Dämpfungsmanometers zur Messung von Drucken nahe  $10^{-3}$  Torr konnte die an sich größere Messgenauigkeit des Gerätes wegen der Fehler des Eichgerätes in diesem Druckbereich nicht voll ausgenutzt werden.

ABB. 11



- 42 -

Tabelle 1

| n | Kombination | a                    | b                    |
|---|-------------|----------------------|----------------------|
| 1 | 2 - 4       | $2,00 \cdot 10^{-3}$ | $5,45 \cdot 10^{-2}$ |
| 2 | 2 - 5       | 2,53                 | 5,60                 |
| 3 | 2 - 6       | 2,32                 | 5,55                 |
| 4 | 2 - 7       | 2,16                 | 5,51                 |
| 5 | 3 - 5       | 2,26                 | 5,53                 |
| 6 | 3 - 6       | 2,20                 | 5,50                 |
| 7 | 3 - 7       | 2,10                 | 5,48                 |
| 8 | 4 - 6       | 2,46                 | 5,62                 |
| 9 | 4 - 7       | 2,31                 | 5,55                 |

$$|\bar{a}| = 2,26 \cdot 10^{-3}$$

$$|\bar{b}| = 5,54 \cdot 10^{-2}$$

Die mittleren Fehler der Einzelmessungen betragen :

$$|f_n(a)| = 0,162 \cdot 10^{-3} \approx 7,2 \%$$

$$|f_n(b)| = 0,057 \cdot 10^{-2} \approx 1,0 \%$$

Die mittleren Fehler der Mittelwerte betragen :

$$|P_n(a)| = 0,054 \cdot 10^{-3} \approx 2,4 \%$$

$$|P_n(b)| = 0,019 \cdot 10^{-2} \approx 0,35 \%$$

Nach Gleichung 39 hat hier die Größe a die Dimension Torr und die Größe b die Dimension Torr · min.

ABB. 12

$\theta$  [°]



40

60

80

100

Sktla. PIRANI

Tabelle 2

| n | p (Skt) | $\Theta(\text{min})$ | $ e $ | $e^2$  |
|---|---------|----------------------|-------|--------|
| 1 | 91,0    | 3,91                 | 0,01  | 0,0001 |
| 2 | 91,0    | 3,95                 | 0,03  | 0,0009 |
| 3 | 91,0    | 3,90                 | 0,02  | 0,0004 |
| 4 | 91,0    | 3,94                 | 0,02  | 0,0004 |
| 5 | 91,0    | 3,91                 | 0,01  | 0,0001 |
| 6 | 91,0    | 3,87                 | 0,05  | 0,0025 |

$$\Theta = 3,92 \text{ min ; } |f_m| = 0,0296 \pm 0,76 \%$$

$$|F_m| = 0,012 \pm 0,31 \%$$

| n | p (Skt) | $\Theta(\text{min})$ | $ e $ | $e^2$  |
|---|---------|----------------------|-------|--------|
| 1 | 85,0    | 3,01                 | 0,05  | 0,0025 |
| 2 | 85,0    | 2,92                 | 0,04  | 0,0016 |
| 3 | 85,0    | 2,93                 | 0,03  | 0,0009 |
| 4 | 85,0    | 2,97                 | 0,01  | 0,0001 |
| 5 | 85,0    | 2,98                 | 0,02  | 0,0004 |
| 6 | 85,0    | 2,97                 | 0,01  | 0,0001 |

$$\Theta = 2,96 \text{ min ; } |f_m| = 0,033 \pm 1,1 \%$$

$$|F_m| = 0,014 \pm 0,44 \%$$

| n | p (Skt) | $\Theta(\text{min})$ | $ e $ | $e^2$  |
|---|---------|----------------------|-------|--------|
| 1 | 75,0    | 2,15                 | 0,03  | 0,0009 |
| 2 | 75,0    | 2,08                 | 0,05  | 0,0025 |
| 3 | 75,0    | 2,13                 | 0,01  | 0,0001 |
| 4 | 75,0    | 2,12                 | 0,00  | 0,0000 |
| 5 | 75,0    | 2,10                 | 0,02  | 0,0004 |
| 6 | 75,0    | 2,14                 | 0,02  | 0,0004 |

$$\Theta = 2,12 \text{ min ; } |f_m| = 0,029 \pm 1,4 \%$$

$$|F_m| = 0,012 \pm 0,56 \%$$

Aufschluß über Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit der Anzeige von Pirani- und Dämpfungsmanometer gibt eine Untersuchung, bei der mehrmals nacheinander der gleiche Gasdruck mit Hilfe der Anzeige des Piranimanometers ( in Skalenteilen ) vorgenommen und die zugehörigen Halbwertszeiten mit dem Dämpfungsmanometer gemessen wurden.

Für m-Xylol als Messgas sind in Abb. 12 Halbwertszeiten als Funktion der Druckeinstellung, gemessen in Skalenteilen der Anzeige des Piranimanometers, graphisch dargestellt. In Tabelle 2 sind Einzelmessungen für drei Messpunkte der Abb. 12 als Beispiele aufgeführt. Die unter jeder Nummer angegebenen  $\odot$ -Werte sind Einzelmessungen, für die jedesmal eine erneute Druckeinstellung vorgenommen wurde. Für alle Messpunkte der Abb. 12 betrugen die mittleren Fehler der Einzelmessungen von  $\odot$  etwa ein Prozent. Sie setzen sich zusammen aus der fehlerbehafteten Druckeinstellung mit Hilfe des Piranis und dem Messfehler bei der Bestimmung der Halbwertszeit  $\odot$ . Damit dürfte sichergestellt sein, daß die Druckregulierung mittels der Anzeige des Piranimanometers ( im angeführten Druckbereich ) auf etwa ein Prozent gewährleistet ist.

#### IV. Versuchsergebnisse

##### 1. Durchführung der Messungen

Während der Messungen ergab sich die Notwendigkeit einiger Abänderungen des ursprünglich vorgesehenen und in den vorangehenden Abschnitten erläuterten Messschemas.

Besonders unbefriedigend waren die Ergebnisse der Zweikäftmessungen. Die Streuung der einzelnen Messpunkte erreichte vor allem im Energiebereich unter 10 eV Beträge von etwa  $\pm 20$  Prozent, so daß die erhofften Vorteile der Zweikäftmessungen praktisch nicht zum Tragen kamen. Insbesondere war die Ermittlung einer irgendwie gearteten, feineren Struktur im Verlauf der Wirkungsquerschnitte nicht möglich. Es gelang nicht, die Ursachen der Streuung der einzelnen Messpunkte mit Sicherheit zu klären oder zu beseitigen. Vermutlich sind nicht alle der im Durchgangskäft  $K_1$  gestreuten Elektronen dort eingefangen worden. Auch andere Autoren ( 10 ) weisen auf das starke Reflexionsvermögen metallischer Oberflächen für langsame Elektronen und die damit verbundenen Schwierigkeiten hin. Zur Verminderung des Reflexionsvermögens wird von Ramsauer ein Berußen der inneren Oberfläche des Messkästchens empfohlen. Bei den vorliegenden Untersuchungen führte dies jedoch zu keiner Verbesserung der Ergebnisse. Schließlich läßt sich bei der Zweikäftmethode nicht vermeiden, daß die im Durchgangskäft aufgefangenen Elektronenströme um ein Mehrfaches kleiner als die im Aufangkäft sind. Dies macht sich bei der Berechnung der Wirkungsquerschnitte nach Gleichung ( 12 ) besonders ungünstig bemerkbar, da die Quotientendifferenz erheblich empfindlicher gegen zufällige Messchwankungen ist, als einer der Quotienten alleine.

Es wurde darum für die bereits früher publizierten Wirkungsquerschnitte von Benzol und Toluol ( 26 ), die in den Abbildungen 18 und 19 wiedergegeben sind, ein erstmals von Brüche ( 27 ) vorgeschlagenes, rationelles Messverfahren angewandt, nämlich die gesamten Wirkungsquerschnittkurven

durch Einkäfigmessungen ( also nur zwei Intensitätswerte pro Messpunkt ) in ihrem qualitativen Verlauf aufzunehmen, und diese durch einige Kontrollmessungen nach der Zweikäfigmethode für bestimmte Einzelenergien eventuell in ihrer Höhenlage zu korrigieren. Hat man eine Kathode, die keine oder nur eine geringfügige und gleichmäßige Änderung der Emission bei Gasberührung zeigt, so lassen sich die Kurven wegen relativ kurzer Messzeiten in dichter Folge mit Punkten kleiner, zufälliger Streuung belegen.

Die Wirkungsquerschnitte von m-Xylol und Naphthalin wurden nach einem von Brode eingeführten und als "Modified Ramsauer" bezeichneten Verfahren bestimmt. Hierbei werden die Elektronenintensitätswerte  $I_0$  und  $I$  durch Messung der Ströme über einen Auffangkäfig ( hier besteht dieser aus den beiden leitend verbundenen Käfigen  $K_1$  und  $K_2$  ) und die entsprechenden Bezugswerte  $I'_0$  und  $I'$  durch Messung der bei Vakuum und Gasfüllung der Apparatur von der Kathode insgesamt emittierten Elektronenströme gewonnen. Die jeweilige Gesamtemission der Kathode mißt man praktisch durch den Elektronenstrom zwischen Kathode einerseits und Anode sowie Kästchengehäuse andererseits. Um die Quotientendifferenz wenig empfindlich gegen zufällige Messchwankungen werden zu lassen, wurde der Gasdruck so gewählt, daß bei der Gasmessung die in  $(K_1, K_2)$  aufgefangenen Elektronenströme genähert halb so groß waren wie bei der Vakuummessung. Das Messverfahren nach Brode ( 19 ) unterscheidet sich dann von der Zweikäfigmethode Ramsauers dadurch, daß die Bezugsmessungen  $I'_0$  und  $I'$  am noch nicht monochromatischen Elektronenstrahl durchgeführt werden. Dies kann zu Verfälschungen der Messergebnisse führen, wenn

- a) die Energieverteilung der Elektronen bei Gasberührung der Kathode geändert wird,
- b) der Elektronenstrahl beim Umlauf auf der Kreisbahn in Abhängigkeit seiner eigenen Intensität durch elektrostatische Abstoßung mehr oder weniger stark aufgefächert wird,
- c) eine Gasbeladung der Wände des Monochromators, etwa durch Anlagerung von Elektronen, zum Aufbau elektrischer Felder und damit einer gasdruckabhängigen Beeinflussung des Elektronenstrahles führt.

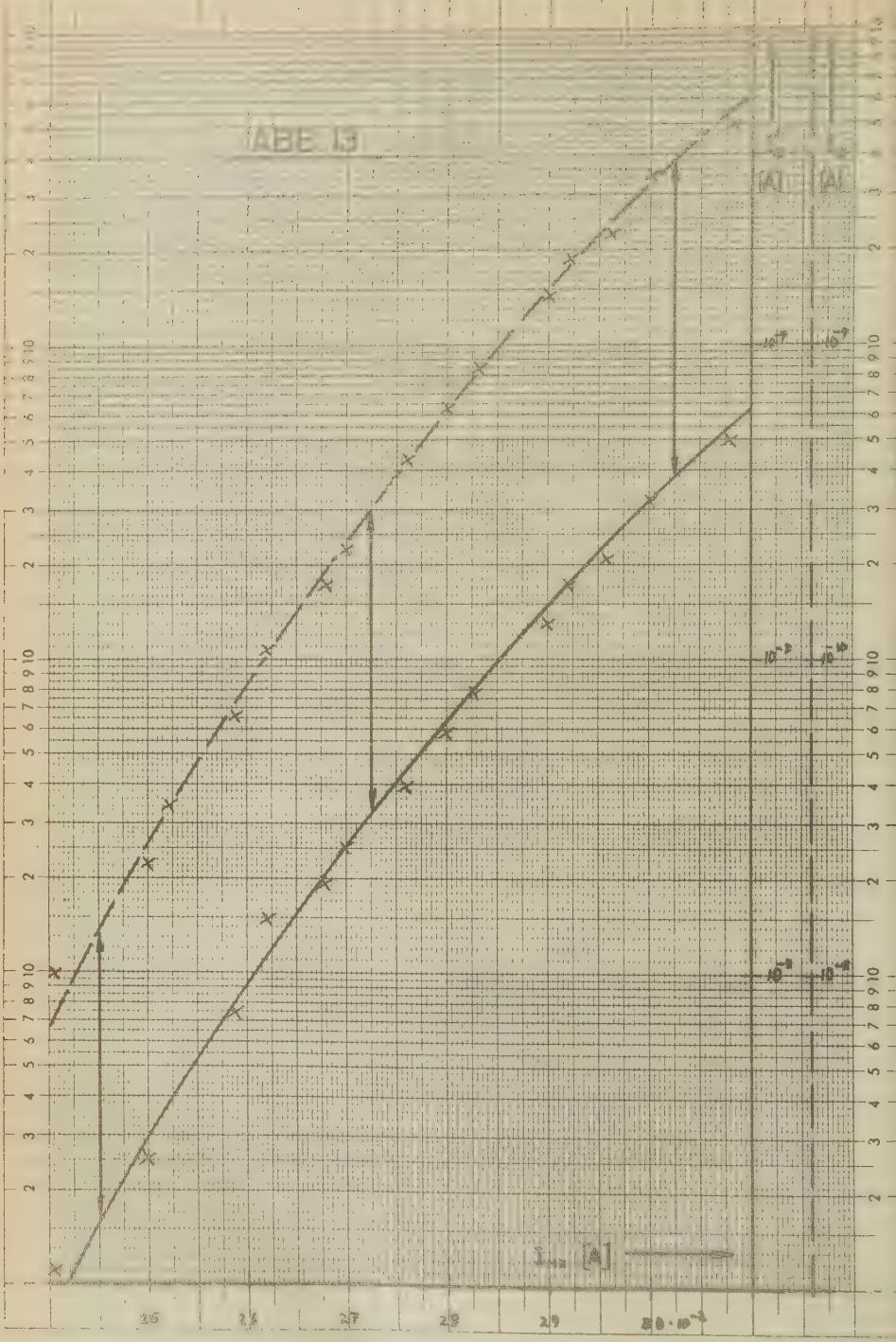
Der Fall a) scheint ohne messbaren Einfluß geblieben zu sein. Trotz Benutzung einer Glühkathode ist keine Verschiebung der Lage des Maximums der Elektronenenergie bei Gasberührung innerhalb des Auflösungsvermögens der Apparatur erkennbar gewesen; die Anodenspannung brauchte beim Übergang von Gas- zu Vakuummessung nie geändert zu werden, um im Maximum der Energieverteilung zu bleiben.

Der zweite erwähnte Fehler einfluß kann umgangen werden, wenn man mit hinreichend schwachen Elektronenströmen arbeitet. In Abb. 13 ist der Verlauf des in den Auffängern ( $K_1$ ,  $K_2$ ) gemessenen Elektronenstromes (als gestrichelte Kurve bezogen auf die gestrichelte Ordinate) und der insgesamt emittierte Strom (als ausgezogene Kurve bezogen auf die ausgezogene Ordinate) in Abhängigkeit des Heizstromes der Kathode im logarithmischen Maßstab dargestellt. Die für die Messungen benutzten Elektronenströme waren von der in Abb. 13 angegebenen Größe. Der praktisch konstante Abstand der beiden Kurven zeigt befriedigende Proportionalität der Ströme  $I_0$  und  $I'_0$  für konstante Elektronenenergie. Die relativ starke Streuung der einzelnen Messpunkte in Abb. 13 ist erklärlich wegen der exponentiellen Änderung der Emission mit der Kathodentemperatur (Richardson - Beziehung), so daß immer nur sehr kleine Änderungen der Heizstromstärke vorgenommen werden konnten, für deren Messung die Empfindlichkeit des zur Verfügung stehenden Messinstrumentes nicht ganz ausreichend war.

Der Fall c) dürfte nach eigenen Erfahrungen als schwerwiegendste Fehlerquelle anzusehen sein. Es muß allerdings erwähnt werden, daß auch bei der Zweikäfigmethode nach Ramsauer Fehlerursachen dieser Art nicht zu eliminieren sind, wenn nämlich gasdruckabhängige Haftladungen im Durchgangskäfig  $K_1$  ausgebildet werden. Nur ist dann die Wahrscheinlichkeit für fehlerhafte Messungen geringer, da die Haftladungen nur auf dem relativ kurzen Wegstück innerhalb des Durchgangskäfigs als Störeinfluß zur Geltung kommen.

Die Ausbildung von Haftladungen hat häufig über längere Zeiträume reproduzierbare Messungen im Energiebereich unterhalb

Таб. 13



10 eV unmöglich gemacht. Besonders bei den Untersuchungen am Naphthalin bestand lange Zeit überhaupt keine Möglichkeit, die Messungen für länger als wenige Minuten unter etwa acht bis neun eV auszudehnen. Unmittelbar nach jeder Reinigung der Apparatur gelang es zwar, Elektronen mit 2 eV in den Käfigen  $K_1$  und  $K_2$  aufzufangen, doch verschob sich die Messgrenze schnell zu höheren Energien. Dabei blieb die Streuung der einzelnen Messpunkte bis etwa 4 eV oberhalb der jeweiligen Messgrenze so groß, daß der Verlauf der Wirkungsquerschnitte in diesem Bereich nicht erkennbar war. Erst nach vielmaligem Reinigen, Schaben der Metallteile mit Stahl und Austauschen verschiedener Bauelemente der Ramsauer-Kammer gelang es, diese Schwierigkeiten zu beseitigen. Schließlich konnte nur die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse über einen längeren Zeitraum als Kriterium für geringe Störeinflüsse angesehen werden.

Messungen im strömenden Gas erwiesen sich bei keiner der untersuchten Substanzen als notwendig. Bei Benzol, Toluol und m-Xylol lag eine Druckabnahme durch Gasadsorption an den Glas- oder Metallwänden für die Dauer der Elektronenintensitätsmessungen ( etwa fünf Minuten ) bei Gasfüllung der Apparatur außerhalb der Nachweisgrenze; bei Naphthalin trat sie nur zu Beginn einer Messreihe auf, solange also die Wände noch weitgehend ohne Belegung waren. Dafür ergab sich beim Naphthalin allerdings die Schwierigkeit nur langsamer Desorption, so daß die Vakuumbezugsmessung stets erst in relativ großem zeitlichen Abstand nach der Gasmessung durchgeführt werden konnte. Die Gase wurden darum jeweils aus dem Vorratsgefäß G ( Abb. 9 ) in den Messkolben M über eine der Kapillaren  $K_1$  eingelassen, bis der Messdruck erreicht war. Dann blieb M für die Dauer der Messung gegen die übrige Apparatur abgesperrt. Die Reproduzierbarkeit der Druckeinstellung war dabei entsprechend den Ausführungen des vorigen Abschnittes auf etwa  $\pm 1$  Prozent gewährleistet. Messungen im strömenden Gas ergaben hingegen wegen der kleinen Differenz zwischen Messdruck und Enddruck der Pumpe wesentlich größere Druckschwankungen, so daß die Möglichkeit statischer Messungen als Vorteil anzusehen ist.

Ergebnisse der Messungen an m-Xylol sind in den Abbildungen 14 und 15, an Naphthalin in den Abbildungen 16 und 17 dargestellt. Die Abbildungen 14 und 16 zeigen jeweils den Gesamtverlauf der Wirkungsquerschnitte von m-Xylol und Naphthalin gegen Elektronen im Energiebereich von 2 eV bis 50 eV. Zur Verdeutlichung der erreichbaren Reproduzierbarkeit der Messungen sind weitere Messergebnisse für das interessantere und schwieriger messbare Gebiet zwischen 2 eV und 12 eV für m-Xylol in den Abbildungen 15a und 15b, zwischen 2 eV und 7 eV für Naphthalin in den Abbildungen 17a, 17b und 17c angegeben. Die eingetragenen Messpunkte sind selbst alle gemittelte Werte. Sie wurden auf folgende Weise gewonnen: Bei fest eingestellten Werten des magnetischen Führungsfeldes, der Elektronenziehspannung, des Magnetfeldes zur Kompensation des magnetischen Erdfeldes und des Kathodenheizstromes wurden i. a. sechsmal nacheinander - gelegentlich auch häufiger, je nach Reproduzierbarkeit der Einzelwerte - die Intensitätsgrößen  $I_0$ ,  $I'_0$ ,  $I$ ,  $I'$  bestimmt. Zu jeder Messung eines Quadrupels dieser Intensitätswerte mußte eine erneute Gasdruckeinstellung vorgenommen werden. Zur Berechnung der Wirkungsquerschnitte  $Q_0$  wurde dann über die Quotienten aus den Intensitätswerten (vgl. Gleichung 12) gemittelt, d. h. bei der Berechnung der  $Q_0$ -Werte wurde für jede eingestellte Elektronenenergie sowohl über die Streuung der  $I_1$ -Werte, als auch über die Streuung der jeweils eingestellten Druckbeträge gemittelt.

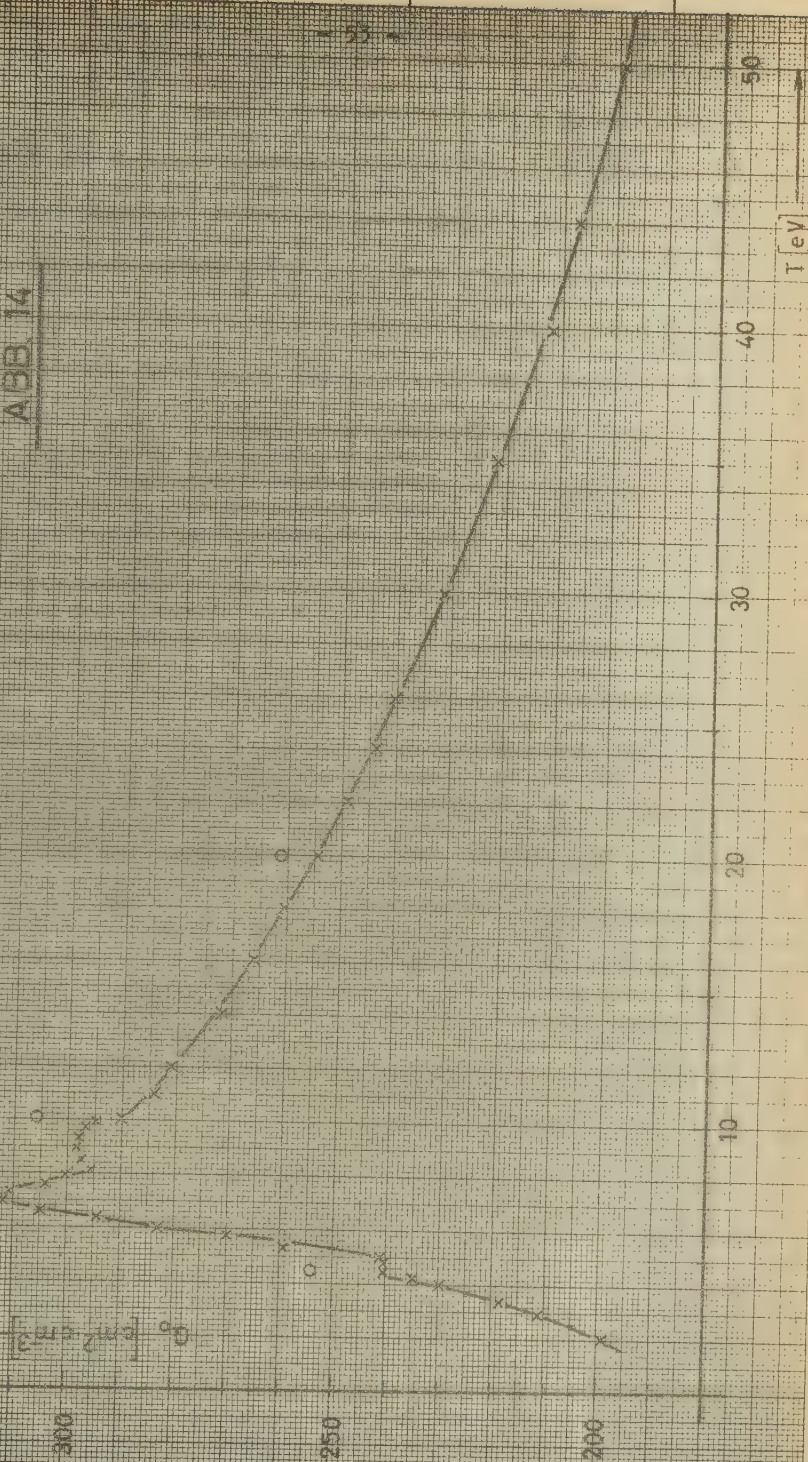
Im Anhang sind numerische Beispiele der Messwerte für die durch Kreise gekennzeichneten Referenzpunkte der Abbildungen 14, 15, 16 und 17 angegeben. Auf die Bedeutung dieser Referenzpunkte wird weiter unten noch besonders eingegangen.

Die Messergebnisse zeigen deutlich, daß trotz relativ geringer Variation der einzelnen Messpunkte verschiedene Messreihen voneinander abweichen. Die Wirkungsquerschnittskurven gleicher Substanzen führen sich um einige Prozent in ihrer Höhenlage sowie in ihrer äußeren Form voneinander, wenn diese charakteristischen Merkmale so wesentlich erhalten bleiben. Es ist vornehmlich das Verhalten und die Eigenschaften der Kathode

ABB. 14

$\sigma_0$  [cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>]

$\tau$  [eV]



$\alpha_0$  [cm<sup>-1</sup>]

300

250

200

ABB. 15a

$T$  [eV]

2 3 4 5 6 7 8 9 10 11

ABB. 15b

$T$  [eV]

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

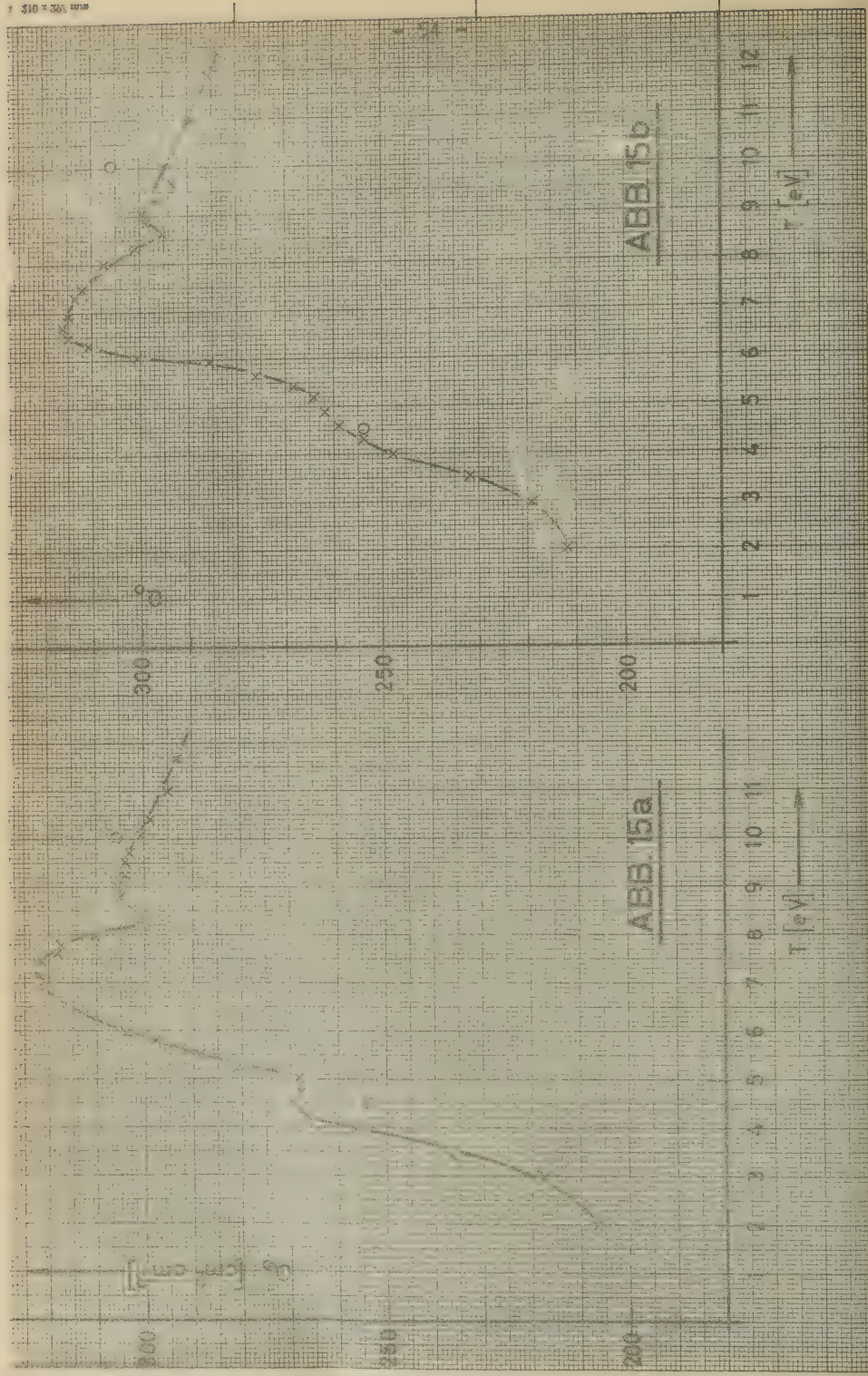
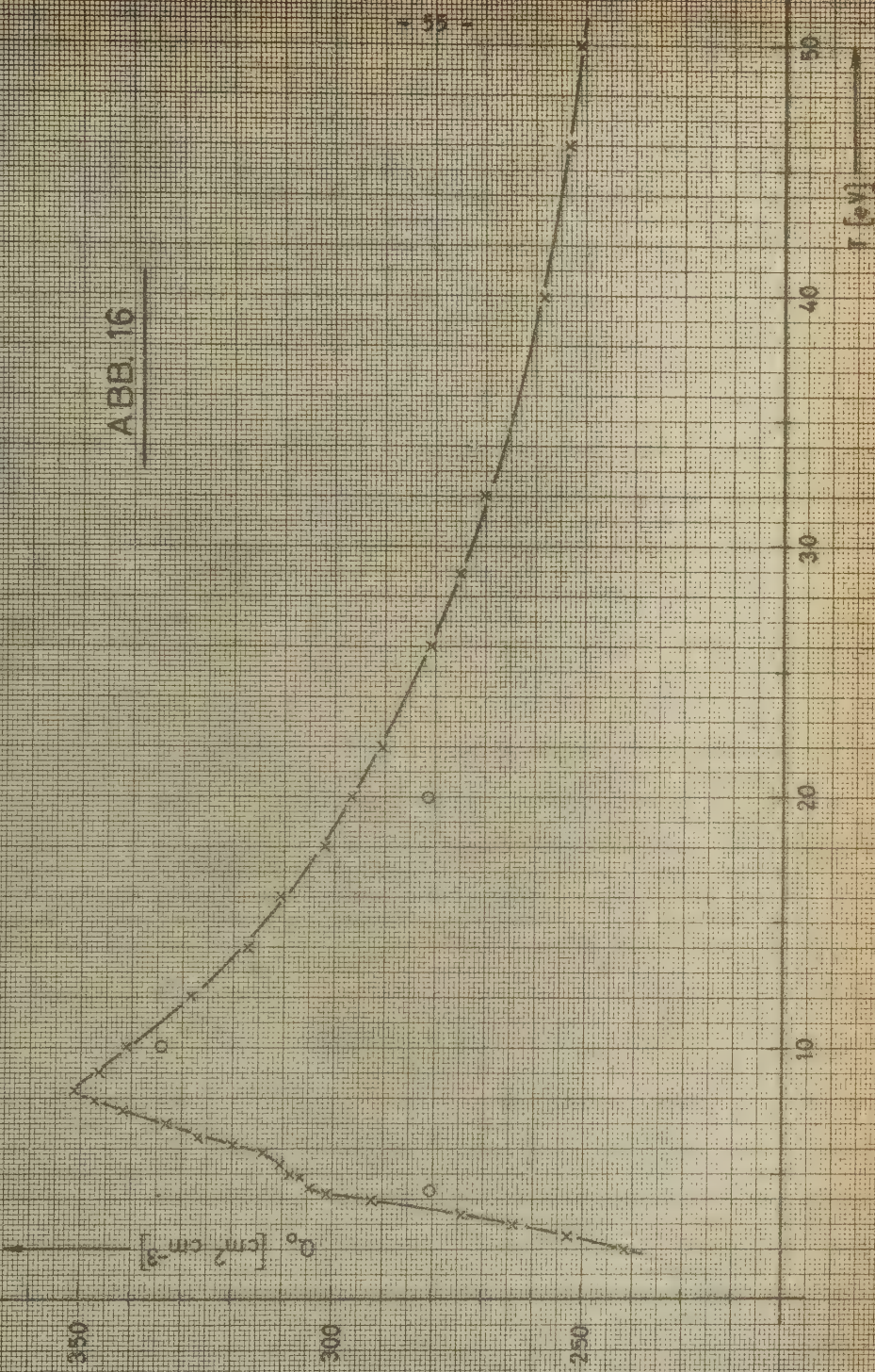
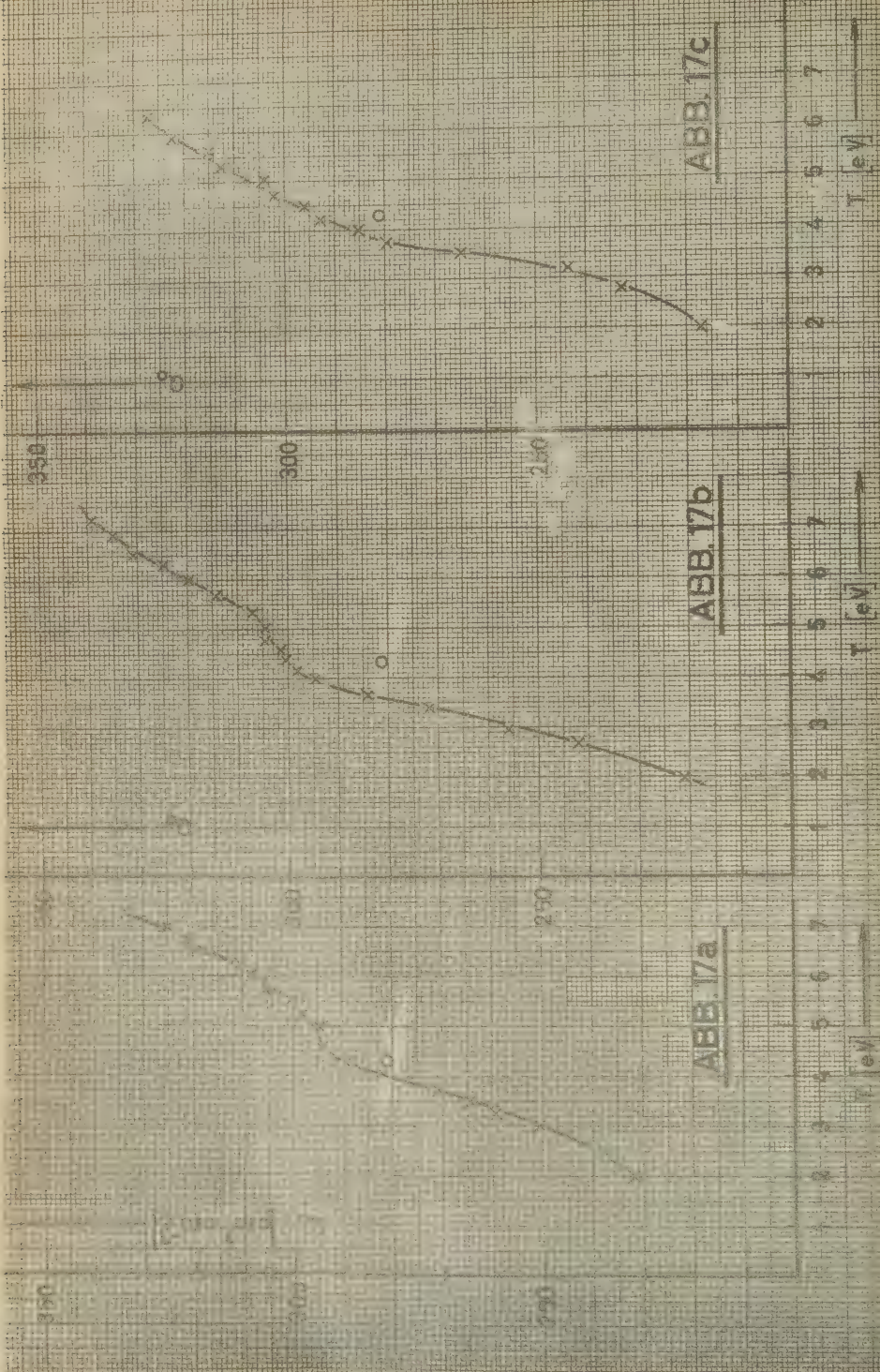


ABB. 16



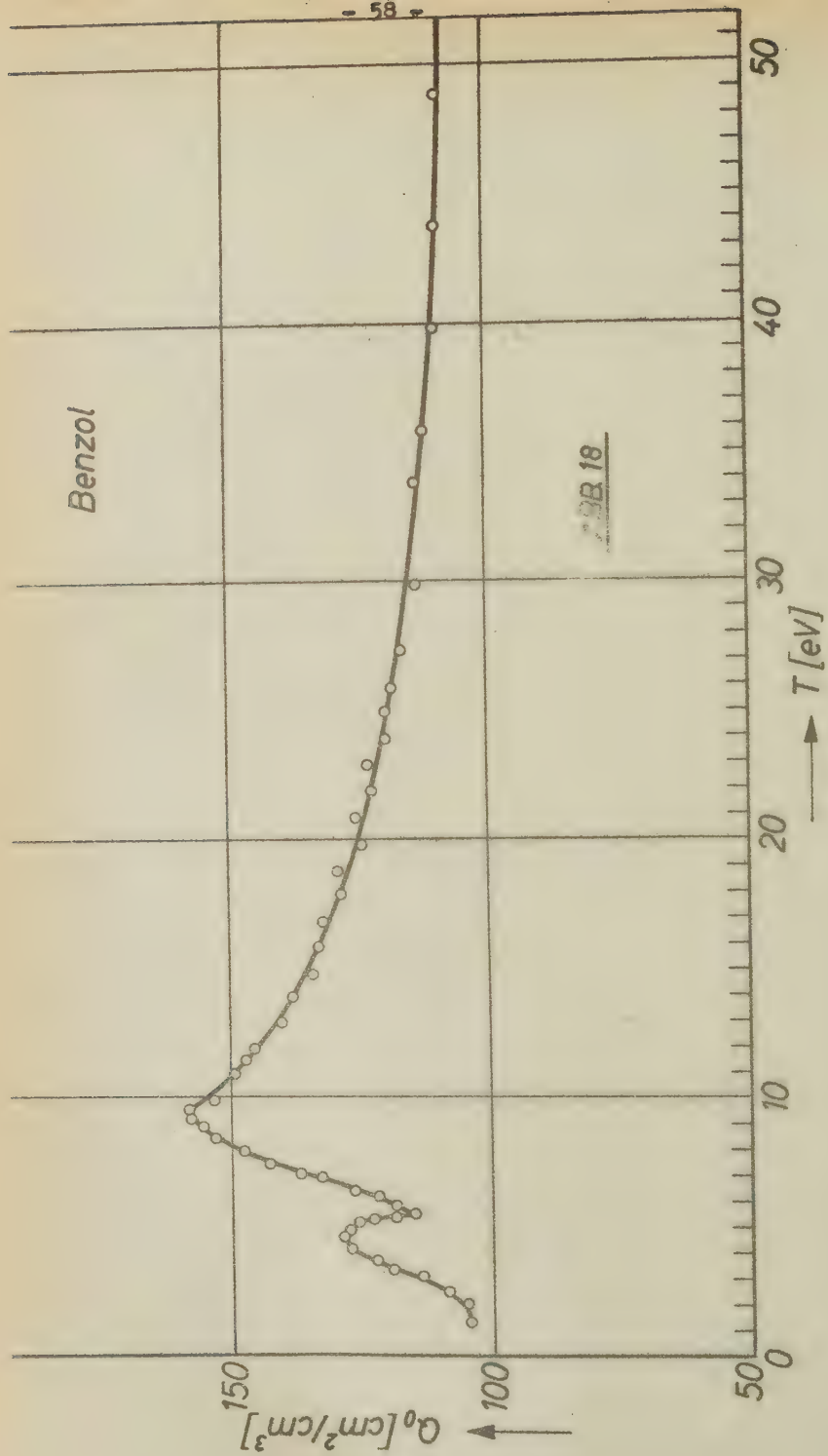


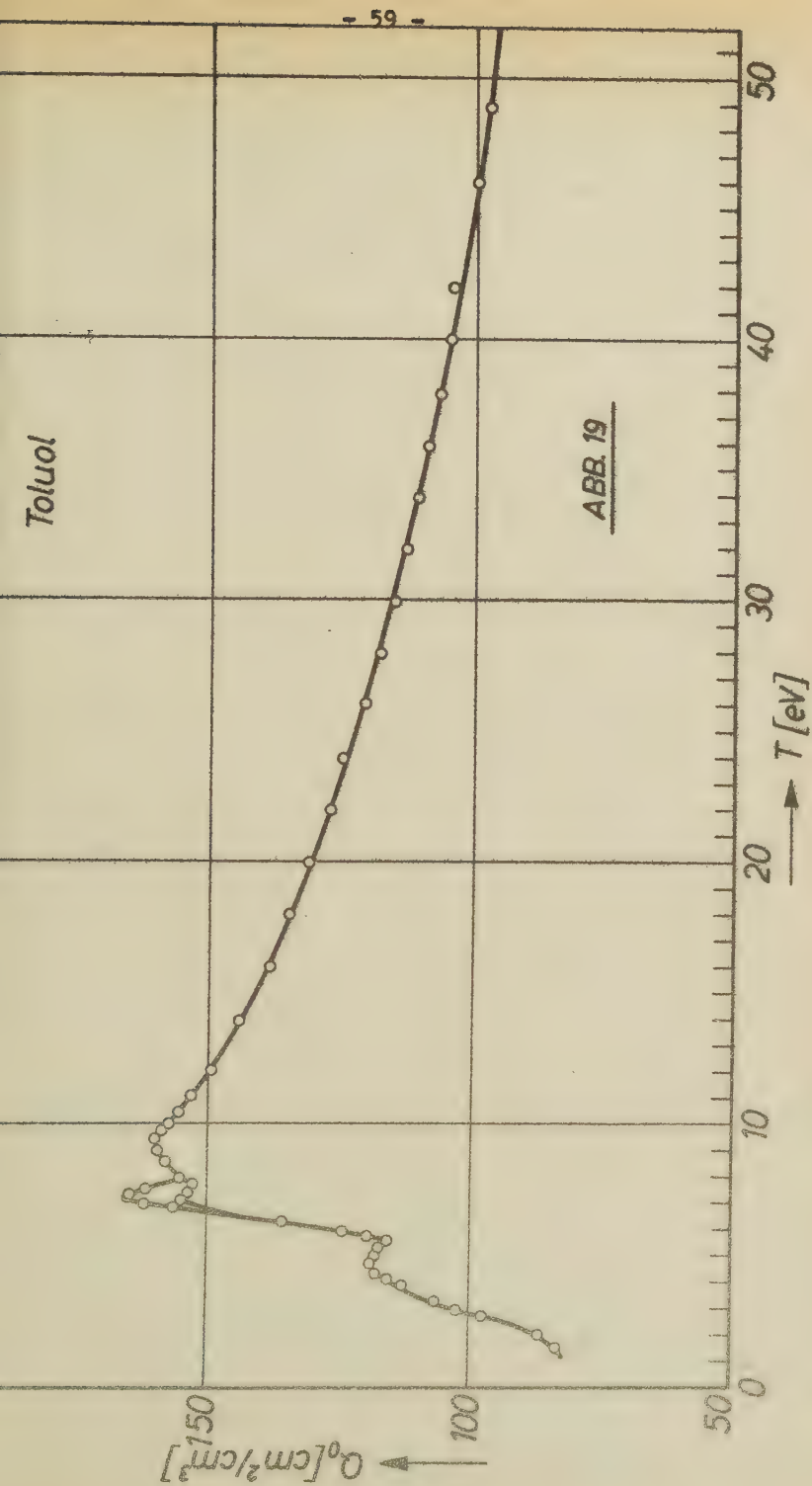
bei sonst unveränderten Apparaturparametern ein exakter Anschluß der Kurvenäste nicht zu erreichen. Deshalb mußte, um den Wirkungsquerschnittsverlauf in einem bestimmten Energiebereich übersehen zu können, dieser in zeitlich ununterbrochener Folge durchgemessen werden.

Die zwischen verschiedenen Messreihen auftretenden Abweichungen verdeutlichen am Beispiel des *m*-Xylols die Abbildungen 14, 15a und 15b. So wird das Hauptmaximum im Bereich zwischen 7,2 eV und 6,7 eV gefunden. Das erste Nebenmaximum bei etwa 4,4 eV tritt in Abb. 15b dagegen nur in unscharfer Form als Schulter auf, und das Nebenmaximum bei etwa 9,0 eV, das sich ohnehin nicht sehr deutlich hervorhebt, ändert seine Lage um etwa  $\pm 0,3$  eV, wenn man zwischen den Messpunkten interpoliert. Die Absolutbeträge der Wirkungsquerschnitte unterscheiden sich bei 4,5 eV zwischen Abb. 14 und Abb. 15a in besonders krasser Weise um elf Prozent. In Abb. 14 tritt außerdem ein Sprung in der Wirkungsquerschnittskurve bei 10 eV auf; hier wurden die Messungen unterbrochen, und es konnten die beiden Messreihen nicht zum Anschluß gebracht werden.

Schwierigkeiten gleicher Art traten beim Naphthalin auf. wurde bereits erwähnt, daß die Messungen am Naphthalin sogar i. a. am stärksten von Störungen beeinträchtigt wurden. Nachteilig war vor allem, daß die Vakuumbezugsmessungen erst in relativ großem zeitlichen Abstand zur Gasmessung durchgeführt werden konnten. Die Kurve in Abb. 16 zeigt ein ausgeprägtes Maximum bei 8,4 eV mit einem Fehlerbereich von  $\pm 0,5$  eV, wie wiederholte Nachmessungen ergaben. Zwischen 4,0 eV und 4,5 eV zeigt sie außerdem eine Schulter, die aber auch gelegentlich ( siehe Abb. 17c ) nicht deutlich zu erkennen war.

Messungen an Benzol und Toluol ( 26 ) ergaben den in den Abb. 18 und 19 dargestellten Verlauf. Die Kurven sind insofern bereits einer Korrektur unterzogen worden, als zeitlich getrennte Messreihen, die nicht aneinander anschlossen, durch Parallelverschiebung zum Anschluß gebracht worden sind. Die Schwierigkeiten bei der Aufnahme der Benzolkurve





waren relativ gering. Grob kann gesagt werden, daß bei den hier untersuchten aromatischen Verbindungen die Schwierigkeiten und die Größe der Messfehler etwa proportional mit dem Molekulargewicht zunahmen. Auch die Benzolkurve wurde mehrfach durchgemessen. Dabei ergab sich für das Hauptmaximum bei 9,6 eV ein Fehlerbereich von  $\pm 0,3$  eV und für das Nebenmaximum bei 4,6 eV ein Fehlerbereich von  $\pm 0,2$  eV.

Die Wirkungsquerschnitte des Toluols zeigen Maxima bei 4,6  $\pm 0,2$  eV, 7,1  $\pm 0,3$  eV und 9,3  $\pm 0,3$  eV. Der Absolutwert des schmalen Maximums bei 7,1 eV bezüglich des übrigen Kurvenverlaufs ließ sich nicht sicher festlegen; eine Vielzahl von Messungen ergab Werte, die zwischen den beiden angegebenen Kurvenzügen liegen.

Bei der Bestimmung der Wirkungsquerschnitte von Benzol und Toluol ( 26 ), wie sie in den Abbildungen 18 und 19 dargestellt sind, stand noch kein Dämpfungsmanometer zur Verfügung. Die Drucke konnten nur mit McLeod und Wärmeleitungsmanometer ermittelt werden, so daß sich offensichtlich beträchtliche Messfehler ergeben haben. Darum wurden für einige ausgewählte Elektronenenergien, nämlich 4,5 eV, 10,0 eV und 20,0 eV die Wirkungsquerschnitte nachgemessen. Hierbei ergab sich, daß die Wirkungsquerschnitte des Benzols für alle drei Energiebereiche um den Faktor 1,75, die Wirkungsquerschnitte des Toluols bei 10,0 eV und 20,0 eV um den Faktor 1,80 und bei 4,5 eV um den Faktor 1,97 zu vergrößern sind. In Abb. 20 sind der früher gemessene Verlauf des Wirkungsquerschnitts von Benzol und die korrigierte Kurve angegeben, die insgesamt um den Faktor 1,75 erhöht wurde. Desgleichen zeigt Abb. 21 die frühere und die korrigierte Toluolkurve. Hier wurde jedoch so verfahren, daß die Kurve zwischen dem zweiten Maximum bei 7,1 eV und 50 eV um den Faktor 1,80, zwischen 1,5 eV und dem ersten Minimum bei 3,6 eV um den Faktor 1,97 und zwischen 5,6 eV und 7,1 eV in ausgleichender Weise angehoben wurde. Damit ist jetzt erwartungsgemäß auch der Wirkungsquerschnitt des Toluols als des größeren Moleküls im Maximum bei 4,6 eV größer als der des Benzols.

ABB. 20

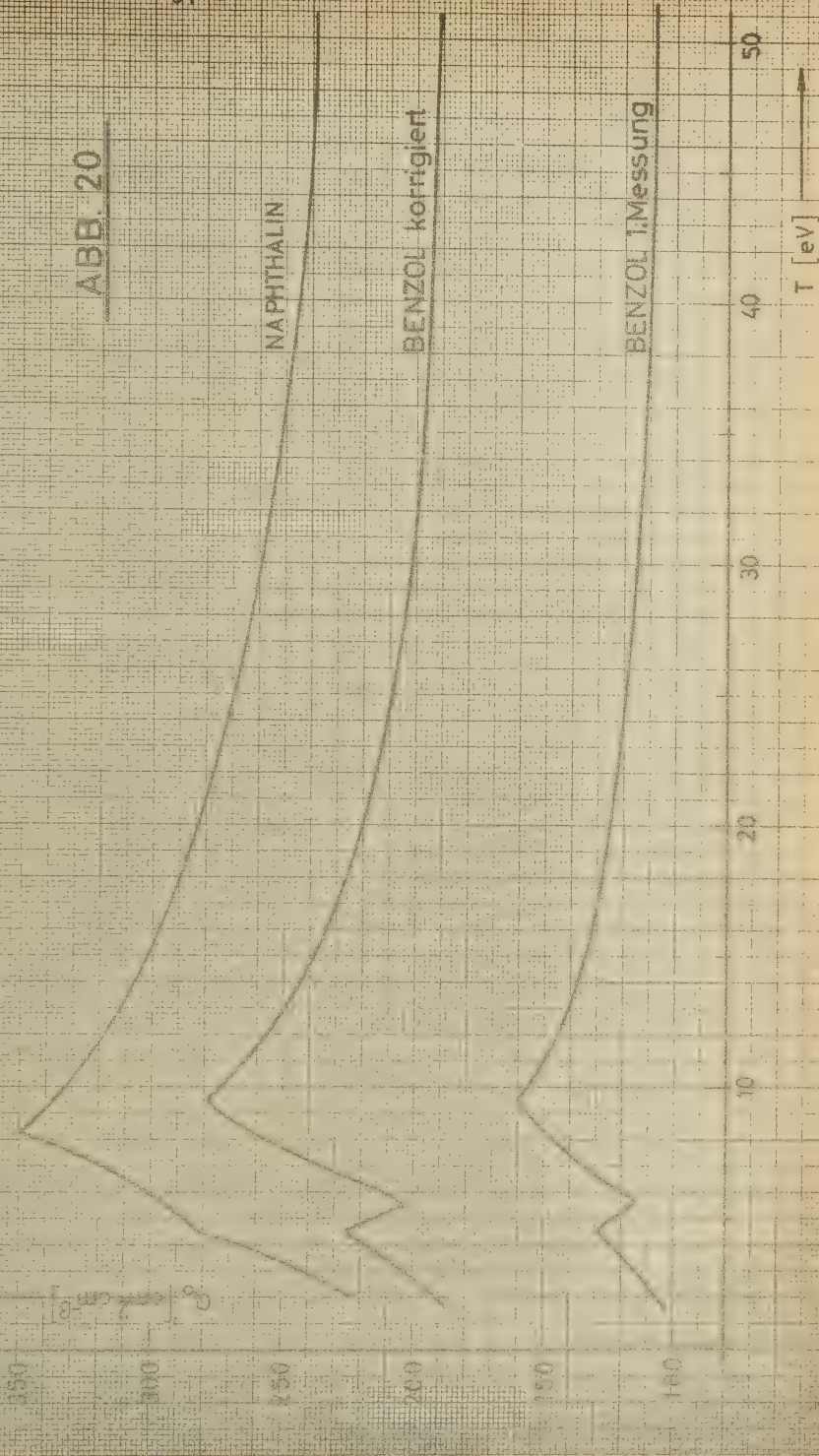
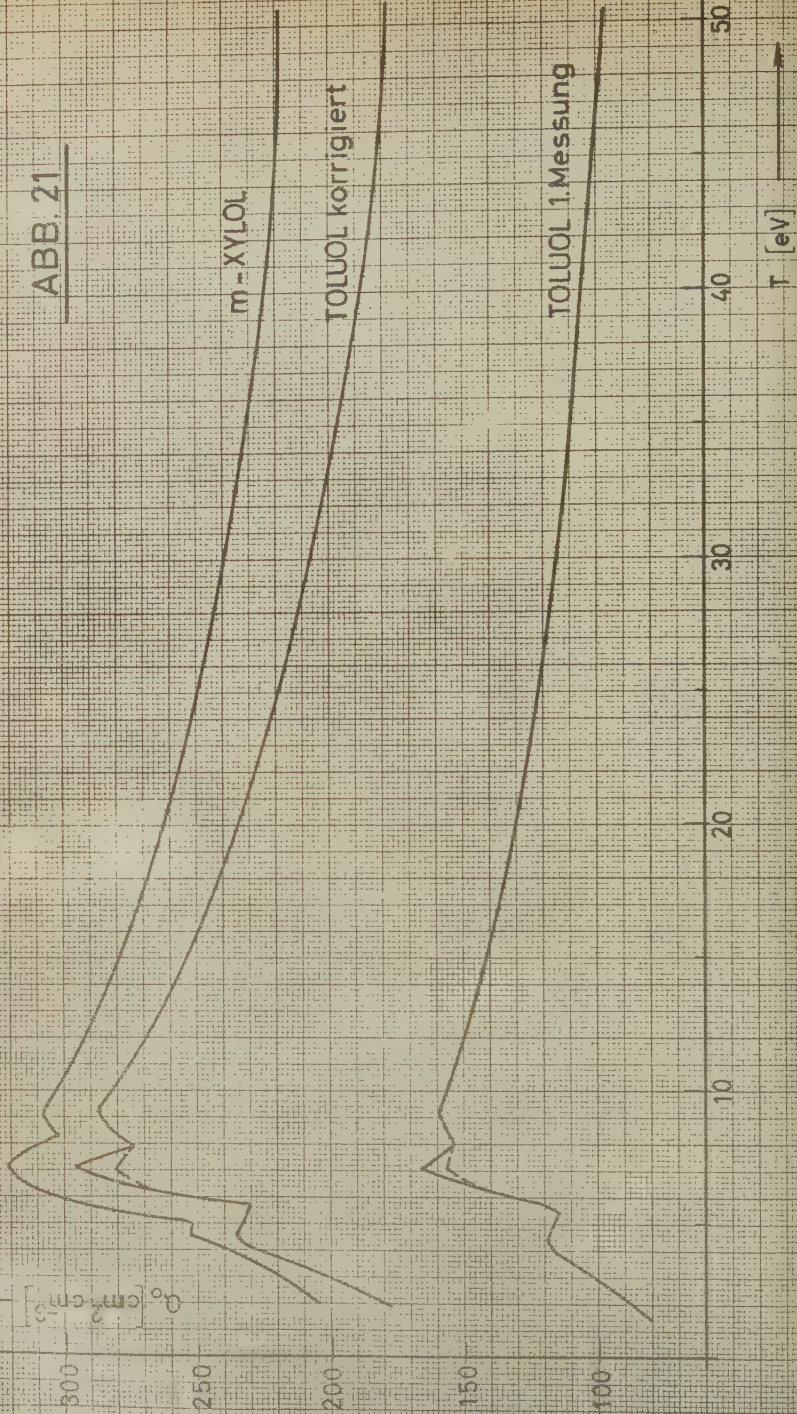


ABB. 21



Wegen der angedeuteten Schwierigkeiten, die Absolutbeträge der Wirkungsquerschnitte exakt festzulegen, wurden auch die Wirkungsquerschnittkurven des Naphthalins ( Abb. 20 ) und des *m*-Xylols ( Abb. 21 ) an je drei Referenzpunkte bei 4,5 eV, 10,0 eV und 20 eV angeschlossen. Die Referenzpunkte aller vier Substanzen sind dabei an einem Tage aufgenommen worden, um die Kathode zwischen den Messungen nicht abschalten zu müssen, so daß die Verhältnisse der Wirkungsquerschnittbeträge der verschiedenen Substanzen ziemlich genau den wahren Werten entsprechen sollten.

Insgesamt dürften die Absolutwerte der Wirkungsquerschnitte wegen der nicht sicher geklärten Abweichungen bei Messungen zu verschiedenen Zeiten um maximal zehn Prozent vom wahren Wert abweichen, wenn die Druckmessung nicht durch systematische Fehlereinflüsse verfälscht ist.

Die bei verschiedenen Messungen aufgetretenen Abweichungen in der Lage ausgezeichneter Kurvenpunkte ( Extrema ) ist i. a. nicht größer als es das in Abschnitt III.4. empirisch ermittelte Auflösungsvermögen der Apparatur erwarten läßt. Allgemein kann man mit Ausnahme des Naphthalins ( siehe oben ) für die Extremwerte der Kurven zwischen 7 eV und 10 eV einen Fehlerbereich von  $\pm 0,3$  eV, für die Extremwerte nahe 4,5 eV einen Fehlerbereich von  $\pm 0,2$  eV erwarten.

## 2. Diskussion der Messungen

Die Wirkungsquerschnittkurven der Abbildungen 20 und 21 zeigen entsprechend dem molekularen Aufbau der Substanzen als Glieder homologer Reihen auffallende Ähnlichkeiten. Besonders groß ist die Übereinstimmung zwischen der Toluol- und der m-Xylolkurve; hier sind die Wirkungsquerschnitte einander nahezu proportional. Beide Kurven zeigen drei relative Maxima, wobei das mittlere Maximum bei etwa 7 eV des m-Xylols gegenüber dem des Toluols wesentlich ausgeprägter erscheint, während das Maximum des m-Xylols bei 4,4 eV gegenüber dem des Toluols bei 4,6 eV nur schwach in Erscheinung tritt.

Nicht ganz so auffällig ist die Analogie zwischen den Wirkungsquerschnittkurven des Benzols und des Naphthalins. Dem Wirkungsquerschnittmaximum des Benzols bei 9,6 eV ließe sich das Maximum des Naphthalins bei 8,4 eV zuordnen. An Stelle des stark hervortretenden Nebenmaximums des Benzols bei 4,6 eV ist beim Naphthalin im Bereich zwischen etwa 4,0 eV und 4,7 eV nur eine Schulter zu erkennen.

Für Elektronenenergien über 10 eV zeigen sämtliche Substanzen im durchgemessenen Energiebereich abnehmende Wirkungsquerschnitte mit zunehmender Elektronenenergie. Dies entspricht der klassischen Erwartung geringer werdender Wechselwirkung der Stoßpartner mit abnehmender Wechselwirkungszeit.

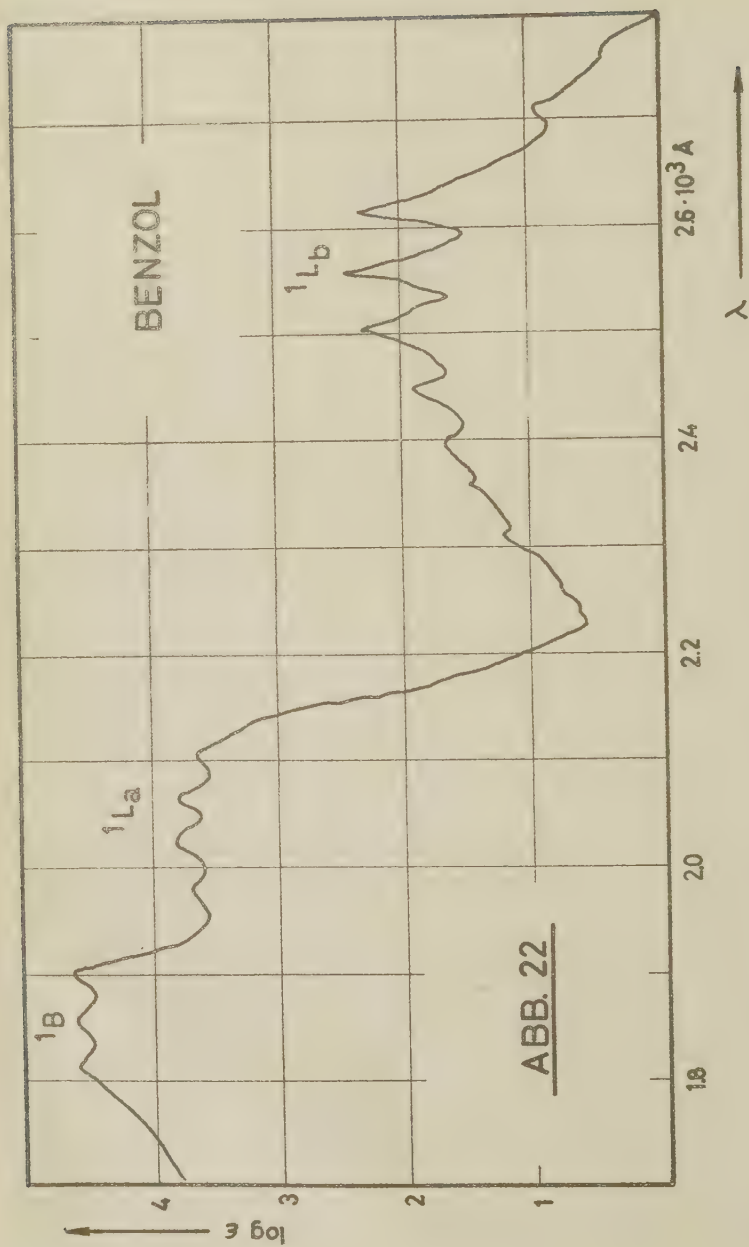
Aus dem großen Fehlen in Frage kommender Wechselwirkungen zwischen den Stoßpartnern ist offenbar entsprechend einer bereits früher geäußerten Vermutung (26) für die hier untersuchten Acene wenigstens teilweise eine Deutung der Wirkungsquerschnittmaxima als Ionisierungs- oder Anregungsresonanzerhöhung möglich. Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die Ionisierungsenergien  $U_1$  nach Messungen verschiedener Autoren; in der Spalte  $U_m$  ist die Lage der Wirkungsquerschnittmaxima mit der jeweils größten Elektronenenergie aufgeführt.

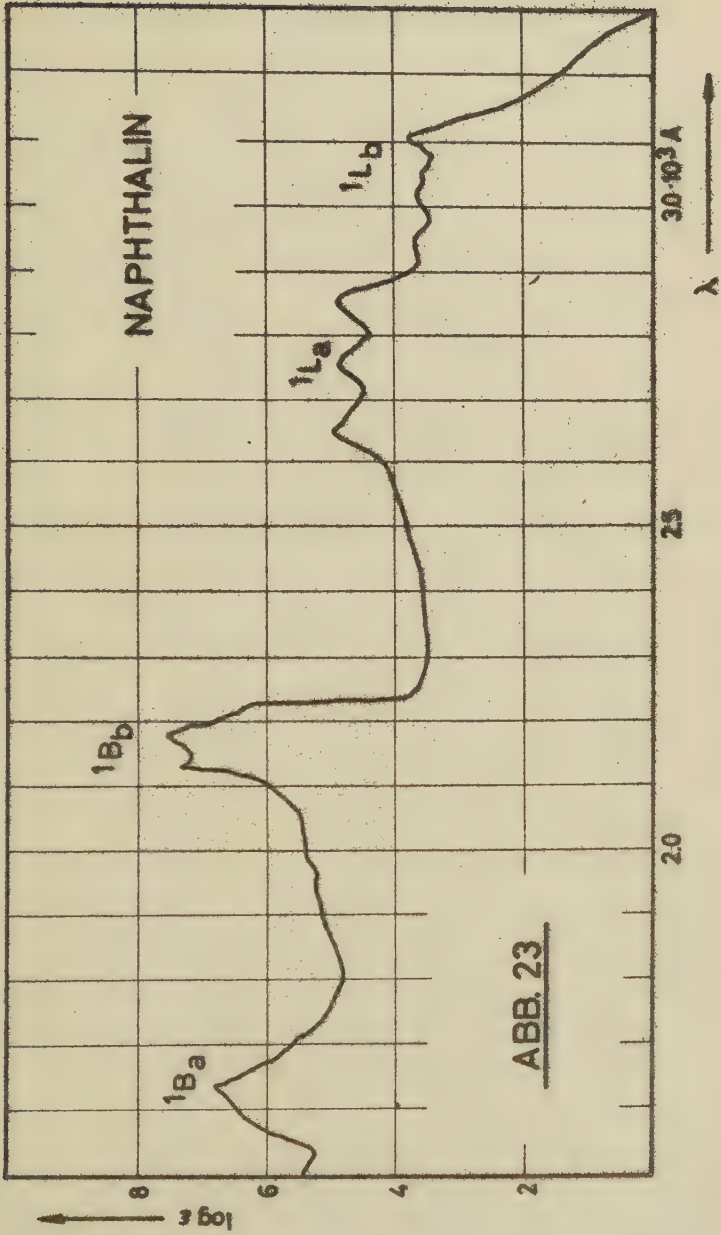
Tabelle 3

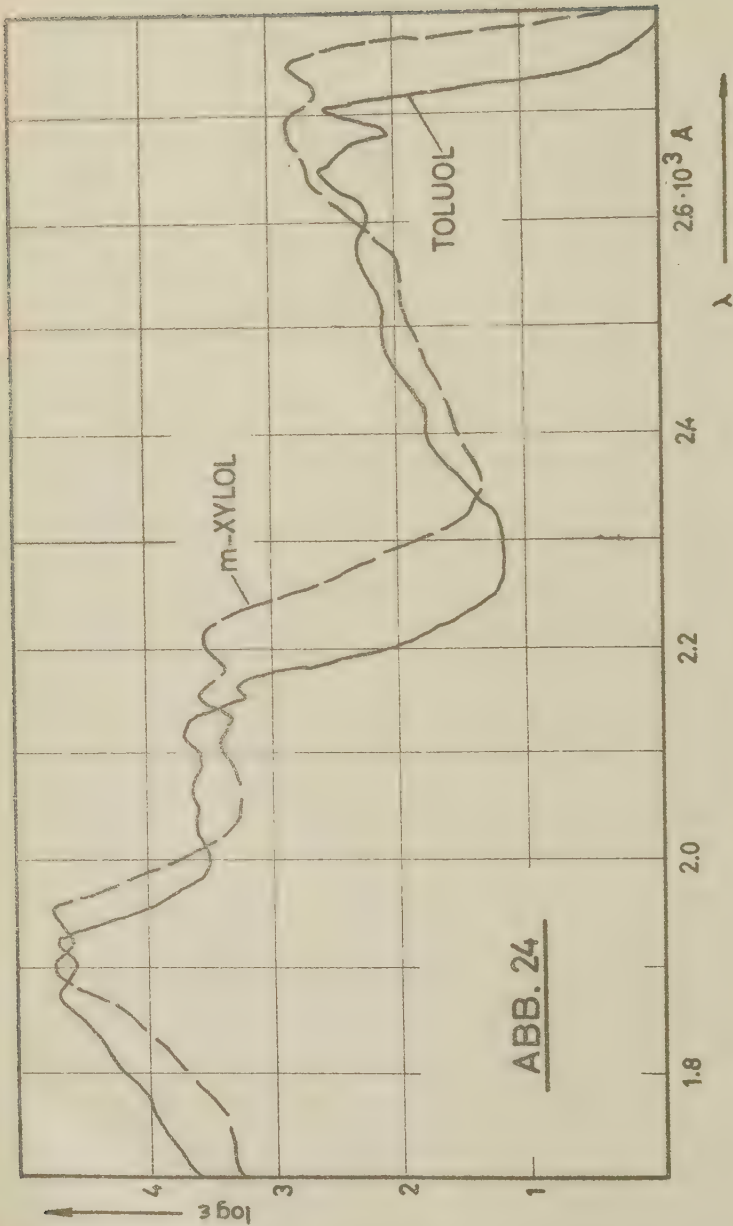
| Substanz   | $U_1$ eV      | Autor    | Jahr | Lit. | $U_m$ eV      |
|------------|---------------|----------|------|------|---------------|
| Benzol     | 9,43          | Honig    | 1948 | 28   | 9,6 $\pm$ 0,3 |
| Benzol     | 9,5 $\pm$ 0,2 | Hartmann | 1952 | 29   |               |
| Toluol     | 8,92          | Price    | 1947 | 30   | 9,3 $\pm$ 0,3 |
| Toluol     | 9,1 $\pm$ 0,2 | Hartmann | 1957 | 31   |               |
| m-Xylol    | 9,0 $\pm$ 0,3 | Price    | 1947 | 32   | 9,0 $\pm$ 0,3 |
| m-Xylol    | 8,8 $\pm$ 0,2 | Hartmann | 1957 | 31   |               |
| Naphthalin | 8,3           | Price    | 1947 | 33   | 8,4 $\pm$ 0,5 |

Innerhalb der Fehlergrenzen zeigt sich befriedigende Übereinstimmung für die Lage der Wirkungsquerschnittmaxima und die Werte der Ionisierungsenergien. Besonders tritt der in der Tabelle erkennbare Gang der Ionisierungsenergien mit Einführung einer Methylgruppe in der Reihe Benzol, Toluol und m-Xylol auch in den  $U_m$ -Werten der Wirkungsquerschnitte deutlich hervor. Die Abnahme der Ionisierungsenergien konnte Hartmann ( 31 ) als Folge einer zunehmenden Stabilisierung der jeweiligen Ionen deuten.

Ein Vergleich mit spektroskopischen Messungen im nahen UV ( vgl. Abbildungen 22, 23, 24 ) legt eine Zuordnung des bei Benzol, Toluol und m-Xylol gefundenen Wirkungsquerschnittmaximums bei 4,6  $\pm$  0,2 eV bzw. 4,4  $\pm$  0,2 eV als Anregungsresonanzerhöhung nahe. Das Spektrum des Benzols wurde nach Angaben von Friedel und Orchin ( 34 ) und Potts Jr. ( 35 ), das Spektrum des Naphthalins nach Messungen von Mann, Platt und Klevens ( 36 ), sowie Briegleb ( 37 ) und West ( 38 ) zusammengestellt. Die Spektren von Toluol und m-Xylol wurden Arbeiten von Wolf und Herold ( 39 ) sowie Potts Jr. ( 35 ) entnommen.



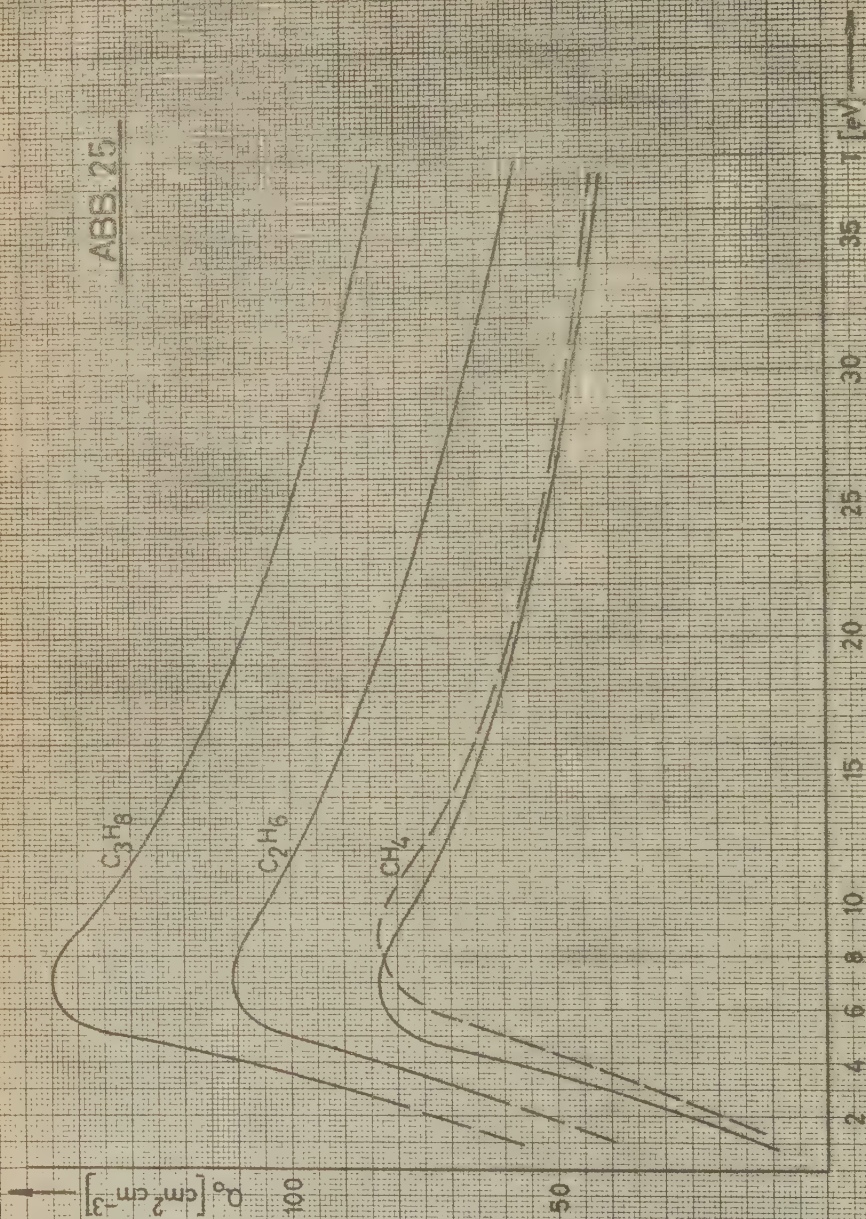




In den Spektren verschiebt sich die Lage der  $1L_b$ -Bande ( Bezeichnung nach Platt ( 40 );  $\alpha$ -Bande nach Clar ) von  $2,25 \cdot 10^3 \text{ \AA}$  -  $2,85 \cdot 10^3 \text{ \AA} \approx 5,5 \text{ eV}$  -  $4,4 \text{ eV}$  beim Benzol durch Anlagerung der  $\text{CH}_3$ -Gruppen geringfügig bis  $2,35 \cdot 10^3 \text{ \AA}$  -  $2,85 \cdot 10^3 \text{ \AA} \approx 5,28 \text{ eV}$  -  $4,35 \text{ eV}$  beim m-Xylol. Die Wirkungsquerschnittmaxima treten also jeweils an der langwelligen Bandengrenze auf. Es ist hervorzuheben, daß der verbotene Übergang vom Grundzustand  $1A$  in den angeregten Zustand  $1L_b$ , der optisch wegen unsymmetrischer Gerüstschwingungen mit geringer Intensität erscheint, bei Anregung durch Elektronenstoß zu einem ausgeprägten Querschnittsmaximum Anlaß gibt.

In den Wirkungsquerschnitten des Benzols zeigen die  $1L_a$ - und die  $1B$  Bande ( p- und  $\beta$ -Bande nach Clar ) kein erkennbares Maximum. Vielmehr zeigt die Wirkungsquerschnittkurve des Benzols einen monotonen Anstieg bis zum Maximum bei  $9,6 \text{ eV}$ . Obwohl die optischen Spektren von Toluol und m-Xylol außer einer schwachen Verschiebung der Banden nach längeren Wellenlängen durch die Anlagerung der  $\text{CH}_3$ -Gruppen keine prinzipiellen Unterschiede gegenüber dem optischen Benzolspektrum aufweisen und insbesondere bis  $1,9 \cdot 10^3 \text{ \AA}$  keine zusätzlichen Linien auftreten, lassen ihre Wirkungsquerschnitte bei  $7,1 \text{ eV}$  bzw.  $6,9 \text{ eV}$  jeweils ein deutliches Maximum erkennen. Es ist nicht zu erwarten, daß durch den Einfluß der  $\text{CH}_3$ -Gruppen die Anregungswahrscheinlichkeit für Elektronenstoß bei  $7 \text{ eV}$  ( das entspricht der Lage der  $1B$ -Bande ) wesentlich erhöht wird. Hier können nun Wirkungsquerschnittmessungen von Brüche an Paraffinen eine Erklärung geben. Brüche fand an allen von ihm untersuchten Paraffinen jeweils ein einziges Maximum der Wirkungsquerschnitte. In einer ersten Arbeit ( 27 ) gab er das Maximum des Methans bei  $9 \text{ eV}$  an; in einer späteren Arbeit ( 41 ) bestimmte er die Maxima von Methan, Äthan, Propan und Butan bei  $7 \text{ eV}$ . Brüche selbst gab die Wirkungsquerschnitte als Funktion der Elektronen-Voltgeschwindigkeit an. In Abb. 25 sind sie als Funktion der Elektronenenergie dargestellt.

ABB. 25



Es darf vermutet werden, daß die späteren Messungen von Brüche die genaue Lage der Wirkungsquerschnittmaxima der Paraffine besser wiedergeben. Dann lassen sich die Maxima des Toluols und m-Xylols bei etwa 7 eV zwanglos durch den Einfluß der  $\text{CH}_3$ -Gruppen deuten, sumal das Maximum beim Xylol noch wesentlich stärker ausgeprägt ist als beim Toluol. Abgesehen von der erkennbaren Verschiebung ihrer Ionisationsresonanzmaxima haben also Toluol und m-Xylol Wirkungsquerschnittspektren, die wie eine Superposition aus Benzol- und Paraffinspektren erscheinen.

Gewisse Schwierigkeiten bereitet eine Zuordnung der Schulter zwischen 4,0 eV und 4,7 eV der Wirkungsquerschnittkurve des Naphthalins. In diesen Energiebereich fallen nach Abb. 23 die  $1L_b$ - und die  $1L_a$ -Bande. Unter dem Einfluß der linearen Anellierung verschiebt sich die  $1L_a$ -Bande ( p-Bande ) schneller als die übrigen Banden. Beim Naphthalin kommt es bereits zu einer teilweisen Überlappung der  $1L_a$ - und der  $1L_b$ -Bande, beim Übergang zum Anthracen findet schließlich sogar ein Platzwechsel in der Reihenfolge dieser Banden statt. Da Platt die Banden der Acene entsprechend ihrer Schwingungsstruktur, Polarisation, Intensität etc. klassifiziert hat, ist zu vermuten, daß auch hier wie beim Benzol wieder die der  $1L_b$ -Bande entsprechende Anregung für die verstärkte Wechselwirkung mit den stoßenden Elektronen verantwortlich zu machen ist.

Ob das enge Nebeneinander der  $1L_b$ - und  $1L_a$ -Bande den undeutlichen Verlauf der Wirkungsquerschnittkurve im fraglichen Energiebereich bewirkt, erscheint zweifelhaft. Eher muß angenommen werden, daß die Ursache hierfür das durch größere experimentelle Schwierigkeiten verringerte Auflösungsvermögen der Apparatur beim Naphthalin ist.

Ein Vergleich der Wirkungsquerschnittspektren der Acene und der Paraffine läßt als besonders charakteristischen Unterschied erkennen, daß die Paraffine für Elektronenenergien, die der Ionisations- bzw. Anregungsenergien entsprechen, keine Maxima zeigen. Qualitativ ähneln die

Wirkungsquerschnittspektren der Paraffine denen der schweren Edelgase; beide Typen zeigen auch den Ramsauer-Effekt, d. h. nahezu verschwindenden Wirkungsquerschnitt nahe 1 eV. Das Auftreten von Anregungs- oder Ionisierungsresonanzerhöhung der Wirkungsquerschnitte bei den Acenen läßt den Schluß zu, daß die leicht verschiebbaren  $\pi$ -Elektronen der Acene, deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb der Molekülebene relativ groß ist, zu wesentlich intensiverer Wechselwirkung mit freien Elektronen als Stoßpartnern befähigt sind, als die  $\sigma$ -Elektronen der Paraffine.

## V. Zusammenfassung

Aus der großen Zahl bekannter Methoden zur Bestimmung der Wirkungsquerschnitte von Molekülen gegen langsame Elektronen wird eine Auswahl getroffen und der den speziellen Erfordernissen angepasste Aufbau einer Messapparatur beschrieben. Die Wirkungsquerschnitte der Moleküle von Benzol, Toluol, *m*-Xylol und Naphthalin werden im Energiebereich von 2 eV bis 50 eV ermittelt.

Im Verlauf der als Funktion der Elektronenenergie dargestellten Wirkungsquerschnitte treten für die untersuchten Substanzen entsprechend der Verwandtschaft ihres molekularen Aufbaues charakteristische Ähnlichkeiten auf. So zeigen sämtliche Wirkungsquerschnittkurven ein Maximum, das als Resonanzüberhöhung infolge Ionisierung gedeutet werden kann. Von den durch spektroskopische Untersuchungen bekannten Elektronenanregungsenergien tritt jeweils nur ein dem gleichen Bandentyp entsprechender Energiewert als Maximum oder Schulter im Verlauf der Wirkungsquerschnitte auf. Die Wirkungsquerschnitte von Toluol und *m*-Xylol zeigen ein zusätzliches Maximum, das sich bei Vergleich mit den Wirkungsquerschnitten der Paraffine durch den Einfluß der  $\text{CH}_3$ -Gruppen deuten läßt. Im auffälligen Gegensatz zu den hier untersuchten Acenen ist für das stets beim gleichen Energiewert erscheinende Wirkungsquerschnittmaximum der Paraffine eine Zuordnung zu kritischen Potentialen nicht möglich. Dies dürfte eine Folge der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse bei Acenen und Paraffinen sein.

# Anhang

Einzelergebnisse der Messungen für die in Abschnitt IV.1. verwendeten Referenzpunkte als Messbeispiele.

## 1. Benzol

### a) Elektronenenergie $T = 4,5 \text{ eV}$

| Intensität | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6                               |
|------------|------|------|------|------|------|---------------------------------|
| $I_0$      | 8,00 | 8,30 | 8,60 | 8,80 | 8,90 | $9,35 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ |
| $I'_0$     | 5,61 | 5,58 | 5,61 | 5,70 | 5,70 | $5,90 \cdot 10^{-9} \text{ A}$  |
| $I$        | 3,60 | 3,70 | 3,80 | 3,90 | 3,95 | $4,25 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ |
| $I'$       | 6,18 | 6,10 | 6,18 | 6,28 | 6,30 | $6,53 \cdot 10^{-9} \text{ A}$  |

Quotient  $Q'$  2,45 2,45 2,49 2,49 2,49 2,44

$$\underline{Q' = 2,47}$$

### b) Elektronenenergie $T = 10,0 \text{ eV}$

| Intensität | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6                               |
|------------|------|------|------|------|------|---------------------------------|
| $I_0$      | 8,50 | 8,85 | 8,45 | 8,45 | 8,45 | $8,45 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ |
| $I'_0$     | 2,98 | 3,02 | 2,96 | 2,98 | 2,97 | $2,96 \cdot 10^{-9} \text{ A}$  |
| $I$        | 3,15 | 3,30 | 3,35 | 3,15 | 3,15 | $3,20 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ |
| $I'$       | 3,34 | 3,40 | 3,40 | 3,42 | 3,34 | $3,36 \cdot 10^{-9} \text{ A}$  |

Quotient  $Q'$  3,02 3,02 2,94 3,00 3,02 2,99

$$\underline{Q' = 3,00}$$

### c) Elektronenenergie $T = 20,0 \text{ eV}$

| Intensität | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6                               |
|------------|------|------|------|------|------|---------------------------------|
| $I_0$      | 9,40 | 9,40 | 8,90 | 8,90 | 8,70 | $8,65 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ |
| $I'_0$     | 3,33 | 3,32 | 3,22 | 3,14 | 3,09 | $3,08 \cdot 10^{-9} \text{ A}$  |
| $I$        | 4,35 | 4,40 | 4,05 | 4,15 | 4,05 | $4,00 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ |
| $I'$       | 3,72 | 3,73 | 3,53 | 3,52 | 3,51 | $3,50 \cdot 10^{-9} \text{ A}$  |

Quotient  $Q'$  2,41 2,40 2,40 2,41 2,44 2,46

$$\underline{Q' = 2,42}$$

## 2. Toluol

a) Elektronenenergie  $T = 4,5 \text{ eV}$

| Intensität    | 1      | 2    | 3    | 4    | 5    | 6                               |
|---------------|--------|------|------|------|------|---------------------------------|
| $I_0$         | 8,70   | 8,65 | 9,25 | 9,40 | 9,50 | $9,18 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ |
| $I'_0$        | 6,25   | 6,11 | 6,11 | 6,15 | 6,20 | $5,72 \cdot 10^{-9} \text{ A}$  |
| $I$           | 3,70   | 3,60 | 4,00 | 4,10 | 4,20 | $4,00 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ |
| $I'$          | 6,70   | 6,72 | 6,64 | 6,68 | 6,72 | $6,20 \cdot 10^{-9} \text{ A}$  |
| Quotient $Q'$ | 2,54   | 2,64 | 2,51 | 2,49 | 2,46 | 2,49                            |
| $\bar{Q}'$    | = 2,52 |      |      |      |      |                                 |

b)  $T = 10,0 \text{ eV}$

| Intensität    | 1      | 2    | 3    | 4    | 5    | 6                               |
|---------------|--------|------|------|------|------|---------------------------------|
| $I_0$         | 9,40   | 9,25 | 9,65 | 8,50 | 8,20 | $8,25 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ |
| $I'_0$        | 3,14   | 3,09 | 3,21 | 2,80 | 2,78 | $2,78 \cdot 10^{-9} \text{ A}$  |
| $I$           | 3,50   | 3,40 | 3,65 | 3,20 | 3,15 | $3,15 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ |
| $I'$          | 3,52   | 3,49 | 3,65 | 3,19 | 3,18 | $3,16 \cdot 10^{-9} \text{ A}$  |
| Quotient $Q'$ | 3,00   | 3,07 | 3,01 | 3,02 | 2,98 | 2,98                            |
| $\bar{Q}'$    | = 3,02 |      |      |      |      |                                 |

c)  $T = 20,0 \text{ eV}$

| Intensität    | 1      | 2    | 3    | 4    | 5    | 6                               |
|---------------|--------|------|------|------|------|---------------------------------|
| $I_0$         | 8,55   | 9,40 | 9,05 | 8,20 | 9,25 | $9,35 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ |
| $I'_0$        | 2,97   | 3,26 | 3,11 | 2,82 | 3,18 | $3,23 \cdot 10^{-9} \text{ A}$  |
| $I$           | 4,15   | 4,50 | 4,30 | 4,10 | 4,35 | $4,40 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ |
| $I'$          | 3,55   | 3,88 | 3,75 | 3,45 | 3,78 | $3,88 \cdot 10^{-9} \text{ A}$  |
| Quotient $Q'$ | 2,46   | 2,49 | 2,54 | 2,45 | 2,53 | 2,54                            |
| $\bar{Q}'$    | = 2,50 |      |      |      |      |                                 |

### 3. m-Xylol

a) Elektronenenergie  $T = 4,5 \text{ eV}$

| Intensität | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6                               |
|------------|------|------|------|------|------|---------------------------------|
| $I_0$      | 8,95 | 9,00 | 9,15 | 9,25 | 9,20 | $9,20 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ |
| $I'_0$     | 5,60 | 5,60 | 5,62 | 5,64 | 5,61 | $5,61 \cdot 10^{-9} \text{ A}$  |
| $I$        | 3,80 | 3,80 | 3,90 | 4,10 | 4,00 | $4,00 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ |
| $I'$       | 6,07 | 6,08 | 6,13 | 6,20 | 6,18 | $6,15 \cdot 10^{-9} \text{ A}$  |

Quotient  $Q'$  2,56 2,57 2,56 2,48 2,53 2,52

$$\overline{Q'} = 2,54$$

b)  $T = 10,0 \text{ eV}$

| Intensität | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6                               |
|------------|------|------|------|------|------|---------------------------------|
| $I_0$      | 8,95 | 8,40 | 8,65 | 8,60 | 8,80 | $8,90 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ |
| $I'_0$     | 2,88 | 2,68 | 2,78 | 2,79 | 2,88 | $2,97 \cdot 10^{-9} \text{ A}$  |
| $I$        | 3,15 | 3,00 | 3,10 | 3,10 | 3,15 | $3,20 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ |
| $I'$       | 3,16 | 2,90 | 3,08 | 3,09 | 3,20 | $3,25 \cdot 10^{-9} \text{ A}$  |

Quotient  $Q'$  3,12 3,04 3,09 3,07 3,10 3,05

$$\overline{Q'} = 3,08$$

c)  $T = 20,0 \text{ eV}$

| Intensität | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6                               |
|------------|------|------|------|------|------|---------------------------------|
| $I_0$      | 9,05 | 9,10 | 9,05 | 9,15 | 9,30 | $9,25 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ |
| $I'_0$     | 2,93 | 2,98 | 3,03 | 2,98 | 3,10 | $3,10 \cdot 10^{-9} \text{ A}$  |
| $I$        | 3,75 | 3,80 | 3,90 | 3,85 | 4,05 | $4,05 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ |
| $I'$       | 3,27 | 3,29 | 3,31 | 3,37 | 3,48 | $3,48 \cdot 10^{-9} \text{ A}$  |

Quotient  $Q'$  2,69 2,64 2,58 2,64 2,58 2,57

$$\overline{Q'} = 2,62$$

#### 4. Naphthalin

a) Elektronenenergie  $T = 4,5 \text{ eV}$

| Intensität    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6                               |
|---------------|------|------|------|------|------|---------------------------------|
| $I_0$         | 6,50 | 6,80 | 7,40 | 6,90 | 7,10 | $7,25 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ |
| $I'_0$        | 1,33 | 1,35 | 1,40 | 1,34 | 1,35 | $1,36 \cdot 10^{-9} \text{ A}$  |
| $I$           | 2,05 | 2,15 | 2,05 | 2,10 | 2,20 | $2,30 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ |
| $I'$          | 1,19 | 1,15 | 1,15 | 1,16 | 1,16 | $1,16 \cdot 10^{-9} \text{ A}$  |
| Quotient $Q'$ | 2,84 | 2,69 | 2,96 | 2,85 | 2,77 | 2,69                            |

$$\bar{Q}' = 2,80$$

b)  $T = 10,0 \text{ eV}$

| Intensität    | 1    | 2    | 3    | 4      | 5    | 6                               |
|---------------|------|------|------|--------|------|---------------------------------|
| $I_0$         | 7,40 | 7,20 | 7,05 | 6,55   | 7,35 | $7,35 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ |
| $I'_0$        | 7,55 | 7,50 | 7,50 | 2,40   | 2,38 | $2,38 \cdot 10^{-9} \text{ A}$  |
| $I$           | 1,90 | 1,80 | 1,75 | 1,85   | 1,80 | $1,80 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ |
| $I'$          | 6,55 | 6,40 | 6,30 | 2,02   | 2,00 | $2,00 \cdot 10^{-9} \text{ A}$  |
| Quotient $Q'$ | 3,38 | 3,42 | 3,38 | (3,03) | 3,43 | 3,43                            |

$$\bar{Q}' = 3,41$$

c)  $T = 20,0 \text{ eV}$

| Intensität    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6                               |
|---------------|------|------|------|------|------|---------------------------------|
| $I_0$         | 7,65 | 7,80 | 7,75 | 7,70 | 7,65 | $7,75 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ |
| $I'_0$        | 2,60 | 2,60 | 2,58 | 2,60 | 2,60 | $2,58 \cdot 10^{-9} \text{ A}$  |
| $I$           | 2,35 | 2,35 | 2,35 | 2,30 | 2,25 | $2,35 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ |
| $I'$          | 2,25 | 2,20 | 2,18 | 2,18 | 2,22 | $2,20 \cdot 10^{-9} \text{ A}$  |
| Quotient $Q'$ | 2,82 | 2,81 | 2,78 | 2,80 | 2,88 | 2,81                            |

$$\bar{Q}' = 2,82$$

Literaturverzeichnis

|                                         |                                            |            |      |
|-----------------------------------------|--------------------------------------------|------------|------|
| (1) Ramsauer, C.                        | Phys. Z.                                   | 21 (1920)  | 576  |
| (2) Elsasser, W.                        | Naturw.                                    | 13 (1925)  | 711  |
| (3) Elsasser, W.                        | Z. f. Phys.                                | 45 (1927)  | 522  |
| (4) Ramsauer, C.                        | Ann. Phys.                                 | 64 (1921)  | 513  |
| (5) Ramsauer, C.                        | Ann. Phys.                                 | 66 (1921)  | 545  |
| (6) Ramsauer, C.                        | Ann. Phys.                                 | 72 (1923)  | 345  |
| (7) Ramsauer, C. u.<br>Kollath, R.      | Ann. Phys.                                 | 3 (1929)   | 536  |
| (8) Ramsauer, C. u.<br>Kollath, R.      | Ann. Phys.                                 | 4 (1930)   | 91   |
| (9) Ramsauer, C. u.<br>Kollath, R.      | Ann. Phys.                                 | 7 (1930)   | 176  |
| (10) Ramsauer, C. u.<br>Kollath, R.     | Hdb. d. Phys. XXII/2<br>Berlin 1933        |            | 245  |
| (11) Brüche, E.                         | Erg. ex. Natw.                             | 8 (1929)   | 185  |
| (12) Born, M.                           | Z. f. Phys.                                | 38 (1926)  | 803  |
| (13) Kollath, R.                        | Hdb. d. Phys. XXXIV<br>Berlin 1958         |            | 1    |
| (14) Mott, N. F. u.<br>Massey, H. S. W. | Atomic Collisions<br>Oxford 1949           |            |      |
| (15) Busch, H.                          | Phys. Z.                                   | 23 (1922)  | 438  |
| (16) Rusch, M.                          | Ann. Phys.                                 | 80 (1926)  | 707  |
| (17) Ramsauer, C.                       | Ann. Phys.                                 | 45 (1914)  | 1000 |
| (18) Ende, W.                           | Phys. Z.                                   | 30 (1929)  | 477  |
| (19) Brode, R. B.                       | Proc. Roy. Soc.                            | 109 (1925) | 397  |
| (20) Beuthe, H.                         | Ann. Phys.                                 | 84 (1927)  | 949  |
| (21) Gaugin, A.                         | Pogg. Ann                                  | 88 (1853)  | 442  |
| (22) Mie, G.                            | Hdb. d. Experimentalphysik<br>Leipzig 1932 | 11/1       | 35   |
| (23) Kohlrausch, F.                     | Prakt. Physik I<br>Leipzig 1944            |            | 182  |
| (24) Brüche, E.                         | Ann. Phys.                                 | 79 (1926)  | 695  |

- |                                                      |                                        |               |      |
|------------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------|------|
| (25) Haber, K. u.<br>Kerschbaum, L.                  | Z. Elektrochem.                        | 20 (1914)     | 296  |
| (26) Hartmann, H.;<br>Volpers, R.;<br>Buterneck, R.  | Z. phys. Chem. N. F.                   | 30 (1961)     | 201  |
| (27) Brüche, E.                                      | Ann. Phys.                             | 83 (1927)     | 1065 |
| (28) Honig, R. E.                                    | J. chem. Phys.                         | 16 (1948)     | 105  |
| (29) Hartmann, H. u.<br>Grunert, H.                  | Z. phys. Chem.                         | 199 (1952)    | 259  |
| (30) Price, W. C. u.<br>Walsh, A. D.                 | Proc. Roy.<br>Soc. Lond.               | A 191 (1947)  | 22   |
| (31) Hartmann, H. u.<br>Svendsen, M. B.              | Z. phys. Chem. N. F.                   | 11 (1957)     | 16   |
| (32) Sugden, Walsh u.<br>Price, W. C.                | Nature                                 | 148 (1941)    | 272  |
| (33) Price, W. C.                                    | Chem. Rev.                             | 41 (1947)     | 257  |
| (34) Friedel, R. A. u.<br>Orchin, M.                 | U. V. Spectra of Aromatic<br>Compounds | New York 1951 |      |
| (35) Potts Jr., W. C.                                | J. chem. Phys.                         | 23 (1955)     | 73   |
| (36) Mann, D. E.;<br>Platt, J. R.;<br>Klevens, H. B. | J. chem. Phys.                         | 17 (1949)     | 481  |
| (37) Briegleb, G.                                    | Z. phys. Chem.                         | 31 B (1936)   | 58   |
| (38) West, W. u.<br>Miller, J.                       | J. chem. Phys.                         | 8 (1940)      | 849  |
| (39) Wolf, K. L. u.<br>Herold, W.                    | Z. phys. Chem.                         | 13 B (1931)   | 201  |
| (40) Platt, J. R.                                    | J. chem. Phys.                         | 19 (1950)     | 1168 |
| (41) Brüche, E.                                      | Ann Phys.                              | 4 (1930)      | 387  |



### Lebenslauf

Am 26. September 1931 wurde ich als Sohn des Dipl.-Ing. Ernst Buterneck und seiner Ehefrau Gertrud Buterneck geb. Just in Hildburghausen / Thüringen geboren. Dort besuchte ich von 1938 bis 1942 die Volksschule, anschließend die Oberschule bis zu ihrer Schließung infolge der Kriegseignisse. Nach Wiederbeginn des Schulbetriebes war ich von 1946 bis Ende 1947 Schüler der Einheitsschule Thüringens. Im Winter 1947/48 siedelte ich in ein Dorf am Niederrhein um und arbeitete zunächst in der Landwirtschaft. In der Zeit von 1948 bis 1953 besuchte ich dann verschiedene höhere Schulen in Krefeld, Darmstadt und Frankfurt ( M ). Am Helmholtz-Realgymnasium in Frankfurt bestand ich 1953 die Reifeprüfung.

Im Sommersemester 1953 begann ich mit dem Studium der Philosophie an der Johann Wolfgang Goethe Universität in Frankfurt ( M ). Ab Wintersemester 1955/56 studierte ich Naturwissenschaften, legte 1956 die Diplom-Vorprüfung und 1961 die Diplom-Hauptprüfung für Physiker ab. Seit 1961 war ich mit der Durchführung der vorliegenden Dissertation am Institut für Physikalische Chemie in Frankfurt ( M ) unter der Leitung von Prof. Dr. H. Hartmann beschäftigt.



Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. H. Hartmann am Institut für Physikalische Chemie der Johann Wolfgang Goethe Universität in Frankfurt am Main ausgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Hartmann, bin ich wegen der Ermöglichung der Arbeit an seinem Institut, wegen der vielen wertvollen Anregungen und nicht zuletzt wegen seiner stets freundlichen Hilfsbereitschaft zu außerordentlichem Dank verpflichtet.





